

論文名稱:碳-氫鍵活化合成銻金屬環錯合物及其分子辨識研究

校院系:國立台灣師範大學化學系

畢業時間:九十七年六月

學位別:碩士

研究生:曾宜秀

指導教授:許貫中 教授, 呂光烈 教授

## 摘要

本論文的研究是利用 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 與2-(2-pyridyl)-benzimidazole (HBim- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ )及1,4-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (*p*-TXyBim, **L1**)、 $\alpha,\alpha'$ -bis(benzimidazol-1-yl)-*o*-xylene (*o*-XyBim, **L2**)、1,3-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (*m*-TXyBim, **L3**)、1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpea, **L4**)或1,3-bis(4-pyridyl)propane (bppa, **L5**)等有機配子在水熱條件下自組裝合成,分別得到 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})]$  (**1**)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L2})]$  (**2**)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L3})]$  (**3**)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L4})]$  (**4**)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L5})]$  (**5**)等銻金屬錯合物。錯合物**1-5**經由UV-vis、IR、NMR、FAB-MS等方法鑑定,其結構也以單晶X光繞射法解析。化合物**1**為一雙核非環狀錯合物,具發光特性,可藉由可見-紫外光光譜上的差異來辨識 $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 及 $\text{Ag}^+$ 等三種金屬離子。化合物**2-5**的結構為雙核金屬環化物,除了其光物理性質之外,該系列分子的特色是銻金屬將有機配子2-(2-pyridyl)benzimidazole中3號位置(C3)的碳-氫鍵活化而形成雙核環化物。

關鍵字:金屬環錯合物、銻、晶體結構、分子辨識、碳-氫鍵活化

Title of Thesis: Preparation of Rhenium-Based Metallacycles *via* C-H Bond

Activation and Their Molecular Recognition Capabilities

Name of Institute: Department of Chemistry, National Taiwan Normal University

Graduation Time: 06/08 (MM/YY)

Degree: Master

Student Name: Yi-Hsiu Tseng      Advisor name: Kung-Chung Hsu, Kuang-Lieh Lu

## ABSTRACT

Compounds  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})]$  (**1**),  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L2})]$  (**2**),  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L3})]$  (**3**),  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L4})]$  (**4**), and  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L5})]$  (**5**) were successfully synthesized by treatment of  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  with 2-(2-pyridyl)-benzimidazole (HBim-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N) and 1,4-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (*p*-TXyBim, **L1**),  $\alpha,\alpha'$ -bis(benzimidazol-1-yl)-*o*-xylene (*o*-XyBim, **L2**), 1,3-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (*m*-TXyBim, **L3**), 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpea, **L4**), or 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bppa, **L5**) respectively, under solvothermal conditions. The series of rhenium-based complexes **1–5** was characterized using IR, UV-vis, and NMR spectroscopic techniques. The structures were further confirmed by X-ray single-crystal diffraction analysis. Compound **1** is a dimetallic complex with an acyclic conformation. Compound **1** exhibited luminescent properties. In addition, it recognized  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  ions by means of discrimination on UV-vis spectra. Crystal structures showed that compounds **2–5** possess dimetallic cyclic conformations. It is noteworthy that C-H activation on 2-(2-pyridyl)benzimidazole occurred during preparation of these metallacyclic compounds.

Key words: metallacycle, rhenium, crystal structure, molecular recognition,

C-H activation

## 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	III
圖目錄	V
表目錄	VII
第一章 序論	1
第一節 金屬環化錯合物 (Metallacycle)	1
第二節 感測器(Sensor)	11
第三節 研究動機	16
第二章 實驗部份	20
第一節 儀器設備及實驗藥品	20
第二節 水熱合成法	23
第三節 有機配子介紹	25
第四節 銻金屬錯合物之合成步驟	27
第三章 結果與討論	37
有機配子的合成及鑑定	37
銻金屬錯合物之合成及鑑定	37
Application of rhenium complex in sensor	42
Preparation of metallacyclophanes of <i>via</i> C–H activation	54
第四章 結論	70
參考文獻	71
附錄	77
附錄一 化合物 1-5 之 FTIR 圖譜	79
附錄二 有機配子 L, L1, L2, L3, 化合物 2-5 之 NMR 圖譜	84
附錄三 有機配子 L, 化合物 2-5 之 COSY 圖譜	92
附錄四 化合物 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})]$ (1) 的原子參數、熱參數、鍵長鍵角與平移參數	97
附錄五 化合物 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L2})]$ (2) 的原子參數、熱參	107

	數、鍵長鍵角與平移參數	
附錄六	化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L3})$ ] ( <b>3</b> )的原子參數、熱參 數、鍵長鍵角與平移參數	117
附錄七	化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L4})$ ] ( <b>4</b> )的原子參數、熱參 數、鍵長鍵角與平移參數	130
附錄八	化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L5})$ ] ( <b>5</b> )的原子參數、熱參 數、鍵長鍵角與平移參數	138

## 圖目錄

圖 1-1	金屬和有機配子不同的角度所形成之金屬環化物	1
圖 1-2	Pt離子與120度角有機配子形成之金屬環錯合物	2
圖 1-3	改變不同形狀之金屬與配子可得不同大小之環化物	2
圖 1-4	M <sub>12</sub> L <sub>24</sub> 奈米級球狀體	3
圖 1-5	Photoswitchable molecular lock 性質之分子	3
圖 1-6	利用模版上之官能基辨識醇類分子	4
圖 1-7	Weak-link approach	5
圖 1-8	Ru <sup>2+</sup> 金屬環錯合物	5
圖 1-9	3-D 孔洞之儲氫材料	6
圖 1-10	混合二種不同長度的吡啶分子，僅得到二種不同邊長的正方形	7
圖 1-11	銻金屬環錯合物	7
圖 1-12	二步驟合成銻金屬長方形環化物	8
圖 1-13	一步驟合成長方形銻金屬環化物	8
圖 1-14	矩形銻金屬環錯合物	9
圖 1-15	矩形銻金屬錯合物之晶體結構	9
圖 1-16	正交鍵結法合成矩形錯合物	10
圖 1-17	矩形錯合物可辨識 mesitylene 分子	10
圖 1-18	互補結構示意圖	12
圖 1-19	感測器的組成	13
圖 1-20	Pt 金屬環辨識金屬離子示意圖	14
圖 1-21	配位點硫辨識金屬離子 Hg <sup>2+</sup>	14
圖 1-22	辨識金屬離子之螢光現象	15
圖 1-23	正交鍵結法	16
圖 1-24	Bis(chelating) ligand	17
圖 1-25	雙核、四核錯合物	17
圖 1-26	有機配子 2-(2-pyridyl)-benzimidazole 與本論文設計之方式	18

圖 1-27	本論文所使用之有機配子	18
圖 1-28	正交鍵結正交鍵結 (orthogonal-bonding) 法形成金屬環化錯合物	19
圖 2-1	中溫水熱法所用之高壓反應器	24
圖 2-2	高溫爐	24
圖 3-1	化合物 1 之晶體結構	38
圖 3-2	化合物 2 之晶體結構	38
圖 3-3	化合物 3 之晶體結構	39
圖 3-4	化合物 4 之晶體結構	39
圖 3-5	化合物 5 之晶體結構	39
圖 3-6	化合物 1 晶體間 CH $\cdots$ $\pi$ interaction	42
圖 3-7	<i>cis</i> form 與 <i>trans</i> form 之 FTIR 圖譜	43
圖 3-8	化合物 1 之固態 FTIR 圖譜	43
圖 3-9	化合物 1 之液態 FTIR 圖譜	44
圖 3-10	化合物 1 之質譜分析圖	45
圖 3-11	化合物 1 之紫外光/可見光光譜	45
圖 3-12	化合物 1 之液態螢光光譜	46
圖 3-13	化合物 1 辨識 Hg $^{+}$ 、Cu $^{2+}$ 、Ag $^{+}$ 之吸收光譜	48
圖 3-14	化合物 1 加入 Pb $^{2+}$ 、Co $^{2+}$ 、Cd $^{2+}$ 、Zn $^{2+}$ 之吸收光譜	49
圖 3-15	化合物 1 加入七種金屬離子之吸收光譜(t = 30 min)	50
圖 3-16	化合物 1 辨識 Hg $^{+}$ 之定量吸收光譜	51
圖 3-17	化合物 1 辨識 Ag $^{+}$ 之定量吸收光譜	52
圖 3-18	Hg $^{+}$ 定量實驗 1/ $\Delta A$ 與 1/【C】之曲線	53
圖 3-19	化合物 2-5 之固態 FTIR 圖譜	55
圖 3-20	有機配子 L 的二維 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 核磁共振光譜	56
圖 3-21	化合物 2 的二維 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 核磁共振光譜	57
圖 3-22	化合物 3 的二維 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 核磁共振光譜	58
圖 3-23	化合物 4 的二維 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 核磁共振光譜	59
圖 3-24	化合物 5 的二維 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 核磁共振光譜	60
圖 3-25	化合物 2 的質譜分析圖	61

圖 3-26	化合物 3 的質譜分析圖	62
圖 3-27	化合物 4 的質譜分析圖	62
圖 3-28	化合物 5 的質譜分析圖	63
圖 3-29	化合物 2-5 之紫外光/可見光光譜	66
圖 3-30	化合物 2-5 之吸光光譜比較	67
圖 3-31	螢光現象示意圖	67
圖 3-32	化合物 2-5 之液態螢光光譜	69
圖 3-33	化合物 2-5 之螢光光譜比較	69

### 表目錄

表 3-1	錯合物 1-5 之重要晶體資料	40
表 3-2	錯合物 1-5 之重要鍵長	41
表 3-3	CO 與金屬鍵結模式不同所造成 IR 吸收位置之比較	55