

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
期中進度報告

從含具取代基之吡咯配位基的單-、雙-、及三-鋁金屬錯化合物到鹼土
金屬及第一列過度金屬錯化合物的化學

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 96-2113-M-018-002-MY3

執行期間：96年08月01日至99年07月31日

執行機構及系所：彰化師範大學化學系

計畫主持人：黃瑞賢

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本計畫除繳交成果報告外，另須繳交以下出國心得報告：

赴國外出差或研習心得報告

赴大陸地區出差或研習心得報告

出席國際學術會議心得報告

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可

公開查詢

中華民國 99 年 10 月 23 日

96 至 98 年度國科會計畫

成果報告

**The chemistry from aluminum metal compounds to alkaline earth metals and
first row transition metal compounds containing mono, di- and tri-anionic
multidentate substituted pyrrolyl ligands and neutral multidentate nitrogen
containing ligands**

從含具取代基之吡咯配位基的單-、雙-、及三-鋁金屬錯化合物到鹼土金屬及第
一列過度金屬錯化合物的化學

Jui-Hsien Huang, Professor

Department of Chemistry

National Changhua University of Education

Changhua, Taiwan 50058

中文摘要

一系列含有多牙吡咯配位基或者酮胺配位基之有機金屬錯化合物已經被合成及鑑定。這些有機金屬錯化合物對於有機小分子的反應活性及對於環己內醯酮及乳酸酐的開環聚合都有進行研究。本報告包括四個主要的結果，第一是錫化合物化學並以酮胺為配位基，第二是鈣化合物化學並以吡咯及酮胺為配位基，第三是鋁化合物化學並以酮胺為配位基，第四是鋁化合物化學並以吡咯為配位基。這些結果目前已經在撰寫論文或者是已經被接受或發表。

關鍵詞：酮胺、吡咯、環己內醯酮、開環聚合、鋁

Abstract

A series of organometallic complexes containing multidentate pyrrolyl ligands or ketimate ligands are synthesized and characterized. Their reactivity toward small organic molecules and catalytic ability toward the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone and lactide were studied. Four major results are included in this report. They are (1) the tin chemistry using ketimate as supporting ligands (2) the calcium chemistry using pyrrolyl ligands or ketimate ligands (3) the aluminum chemistry using ketimate as supporting ligands (4) the aluminum chemistry using substituted pyrrolyl as ligands. All the four major results have been completed and either submitted for publication or been published.

Keyword: ketimate, pyrrole, caprolactone, ring opening polymerization, aluminum

Introduction

有機金屬化學經由過去數十年的發展，不管是在學理上的研究或是在化合物的應用上均有很好的成果。目前在工業化學、藥物化學及生醫材料化學上，有機金屬化合物均扮演著重要的角色。對於有機金屬化合物的合成化學家而言，如何選擇金屬與配位基是一個很重要的課題。金屬元素本身的半徑大小、價電子層的電子數目及氧化數等相關的性質，直接影響到所選擇之配位基的性質。在有機金屬化學上常用 HSHA (hard soft acid base) 的觀點來選擇金屬與配位基的型式。

我們實驗室主要的研究方向為高價數的主族元素及早期過度金屬元素，這些金屬因為具有高氧化數，也因此需要的配位基須具有愈多的供電子性質愈好。因此，具有良好電子提供性質之酮胺配位基及具取代基之吡咯配位基成為我們的目標。在過去三年的國科會計畫中，我們主要的工作重點在合成具取代基之吡咯及酮胺配位基的鋁金屬錯化合物到鹼土金屬及第一列過度金屬錯化合物。

結果

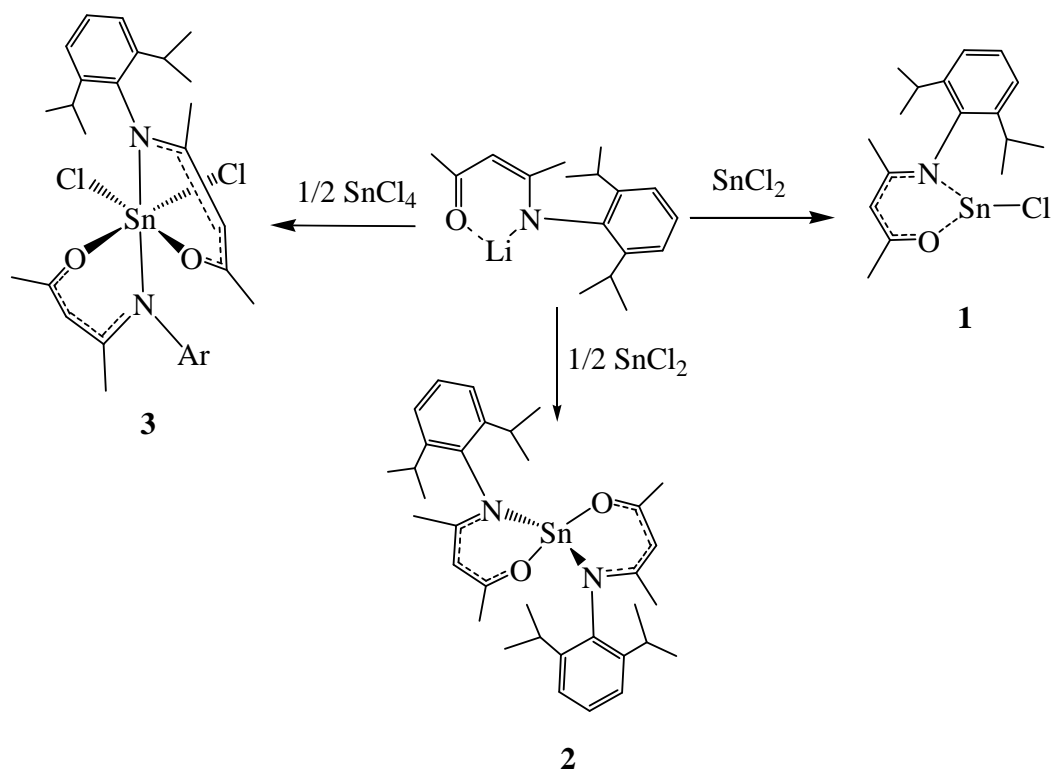
過去三年的國科會計畫我們累積了一些經驗與結果，其中有些非常值得發表，也有些已經發表在 SCI 的期刊上。目前就其結果綜述如下：

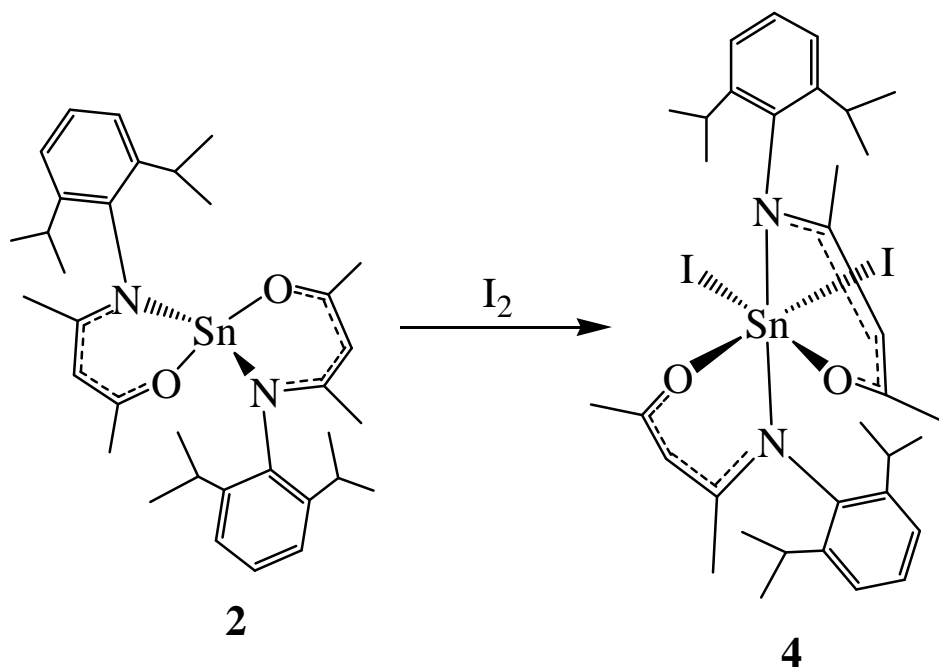
1 酮胺配位基的錫金屬化學

利用酮胺配位基與二價及四價的氯化錫反應合成一系列的錫金屬錯化合物，其反應式如以下兩個反應式所示。酮胺配位基可以以一倍量或兩倍的方式鍵結到錫原子上，bis-ketiminate Sn(II)可已經由與碘分子的作用而氧化成 Sn(IV)。這些化合

物均經 NMR 光譜及 X-ray 單晶繞射儀的鑑定。酮胺配位基的鋰鹽與一當量之 SnCl_2 或二分之一當量之 SnCl_2 反應可以生成化合物 1 和 2。當酮胺配位基的鋰鹽與二分之一當量之 SnCl_4 反應可以生成化合物 3。二價之化合物 2 與 I_2 反應可以進行氧化加成反應， Sn(II) 會轉化成 Sn(IV) ，生成化合物 4。化合物間相關之物理性質也經由各中的光譜加以探討。相關的結果已發表在 *Inorg. Chim. Acta.*

2008, 361, 2792 - 2798.

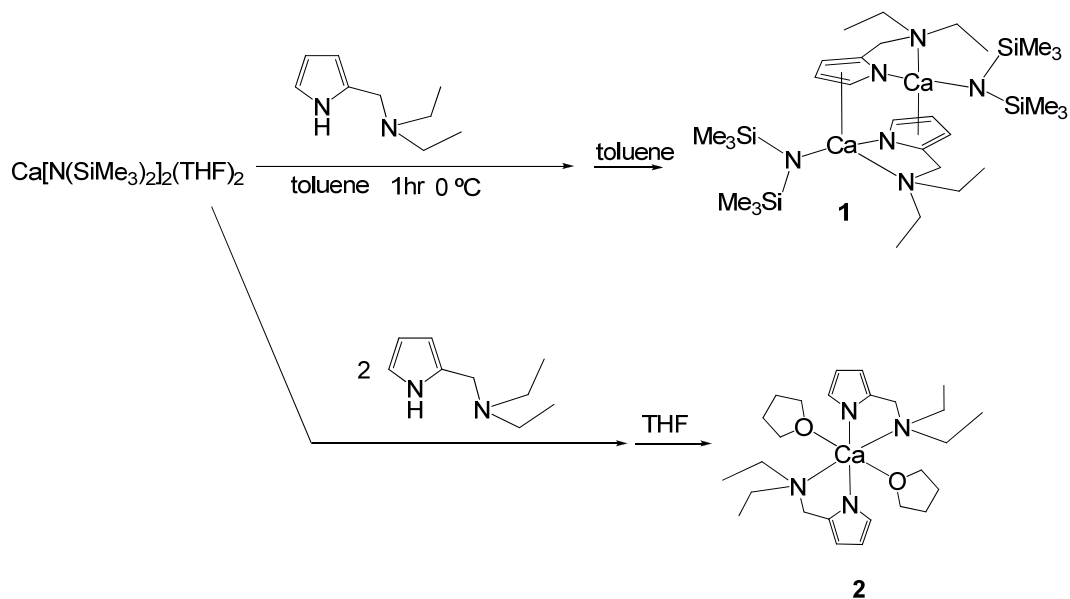




2 吡咯及酮胺配位基的鈣金屬化學

鈣金屬因為具有低毒及生物可相容性等方面的優點，因此適合合成一些應用於生物體的化合物。我們利用 calcium amide 當作起始劑，並與一系列的吡咯及酮胺配位基反應合成新的鈣金屬化合物，其反應如以下三個反應式所示。我們首先合成 calcium amide， $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ ，並以此為起始劑與一當量及二當量之吡咯配位基 $\text{C}_4\text{H}_3\text{NH}(2\text{-CH}_2\text{NEt}_2)$ 反應，生成化合物 1 和 2。化合物 1 中吡咯環以 η^1 和 η^5 的型式鍵結到鈣原子，形成一雙核結構。而化合物 2 中，吡咯環以 η^1 和鈣原子結合形成一個單核的鈣錯化合物。當 $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ 與一當量及二當量之酮胺配位基反應時會生成雙核之化合物 3 及 4。化合物 3 中其酮胺配位基是以氮原子以 terminal 的型式鍵結到 Ca 上並以氧原子架橋在兩個 Ca 間，每個 Ca 原子上另外再鍵結一個 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ，而化合物 4 的結構中其酮胺配位基則同時

有 terminal 和 bridge 的型式。比較特殊的是當 $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ 與一當量之酮胺配位基反應後再直接加入異丙醇，酮胺配位基會與鈣原子形成雙三聚體的型式，化合物 5。這些化合物均經過 NMR 及 x-ray 單晶繞射的鑑定。其中化合物在常溫下於 NMR 的溶劑中有些會進行結構的轉動，這些部份均可藉由變溫的 NMR 光譜加以鑑定。這些所合成之鈣配位錯化合物也可當作 lactide 和 caprolactone 單體開環聚合時的起始劑，其活性及結果如下表所示。化合物 1、2、和 5 均具有不錯的催化活性。這些結果也已經發表在 *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8004-8011.



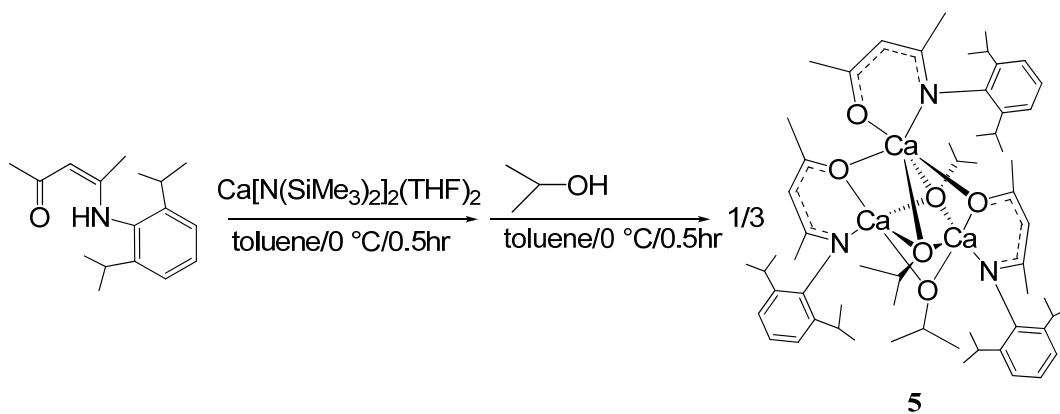
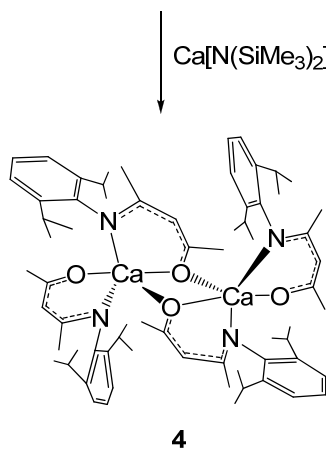
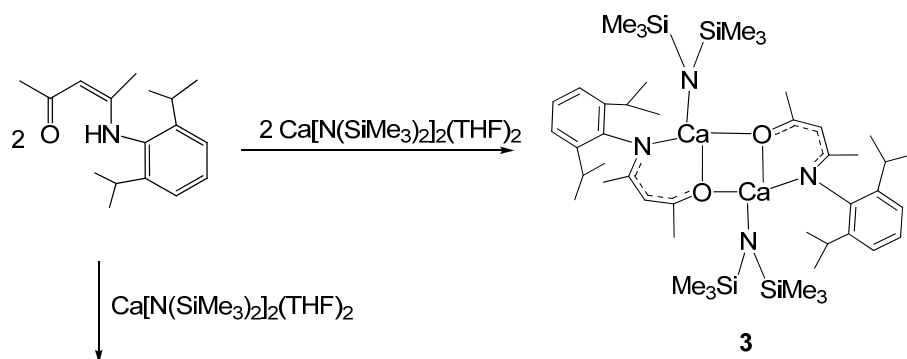


Table. Polymerization of ϵ -caprolactone (CPL) and L-lactide (LA) using

compounds **1**, **2**, and **5** as initiators (I)

entry	[cat]	monomer	rxn temp/ time(m)	solvent	conversion (%)	activity ^a	Mn _{,theor} ^b	Mn _{,cor} ^c	PDI	f (%) ^d
1	1	CPL	40/5	CH ₂ Cl ₂	91	124500	10387	36700	1.53	28
2	2	CPL	25/1	CH ₂ Cl ₂	93	636100	10615	32000	1.53	33
3	2	CPL	25/2	THF	84	287300	9588	19500	1.64	49
4	5	CPL	25/5	THF	99	135400	11300	13000	1.43	87
5	1	LA	40/120	CH ₂ Cl ₂	98	7100	14125	9900	1.35	143
6 ^e	1	LA	40/60	CH ₂ Cl ₂	96	13800	13836	17300	1.49	80
7	2	LA	25/20	CH ₂ Cl ₂	95	41000	13692	11000	1.22	124
8	2	LA	25/40	THF	81	17500	11675	7200	1.23	162
9	5	LA	25/30	CH ₂ Cl ₂	84	24200	12107	12000	1.14	101
10	5	LA	25/180	THF	83	4000	11963	5200	1.15	232

^a g_{pol}mol_{cat}⁻¹·h⁻¹; ^b Mn_{,theor} = ([CPL]₀/[Ca]₀) x 114.14 x conversion (%) for CPL;

Mn_{,theor} = ([LA]₀/[Ca]₀) x 144.13 x conversion (%); ^c Mn_{,cor} = 0.259 Mn_{,GPC,St}^{1.073} for

CPL^f; Mn_{,cor} = 0.58 Mn_{,GPC,St} for LA^g; ^d initiator efficiency = Mn_{,theor} / Mn_{,cor} ; ^e

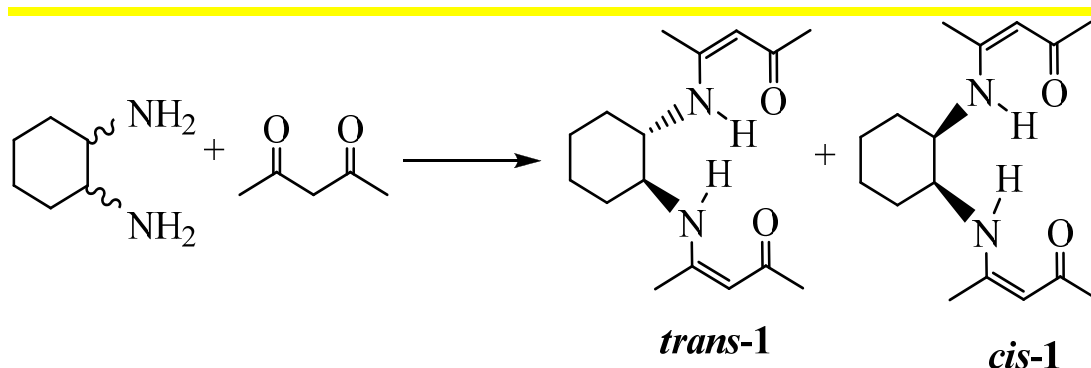
isopropyl alcohol was added. ^f P. Dubois, I. Barakat, R. Jerome, P. Teyssie

Macromolecules, **1993**, 26, 4407. ^gJ. Baran, A. Duda, A. Kowalski, R. Szymanski, S.

Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 325.

3. 雙酮胺配位基的鋁金屬化學

以 1,2-cyclohexyldiamine 與 2,4-pentane-dione 反應，可以得到 *trans*- 與 *cis*- 兩種不同幾何構型的雙酮胺配位基化合物。*Trans*-1 和 *cis*-1 兩種不同構型之配位基可以利用部分再結晶法加以分離。其反應如下列反應式所示。



雙酮胺配位基-*trans*-1 可以與一倍或是兩倍的 AlMe_3 反應，合成化合物 2 和 3。

將化合物 2 加入另一當量之 AlMe_3 也可以生成化合物 3。而 *cis*-1 則可以與

AlMe_3 反應生成單核鋁金屬化合物 4。化合物 4 因為其相鄰的兩個酮胺配位基在空間中相對的位置較為接近，因此有機會同時鍵結到一個鋁原子上，而形成一個

五配位的化合物。顯反的化合物 2，鋁原子只見繫到一個酮胺配位基上，但是當

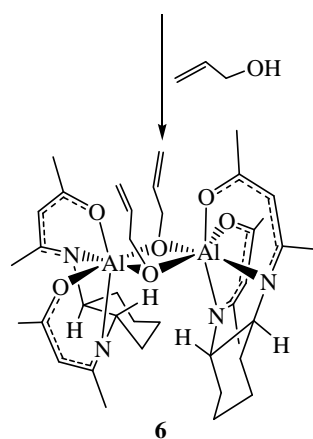
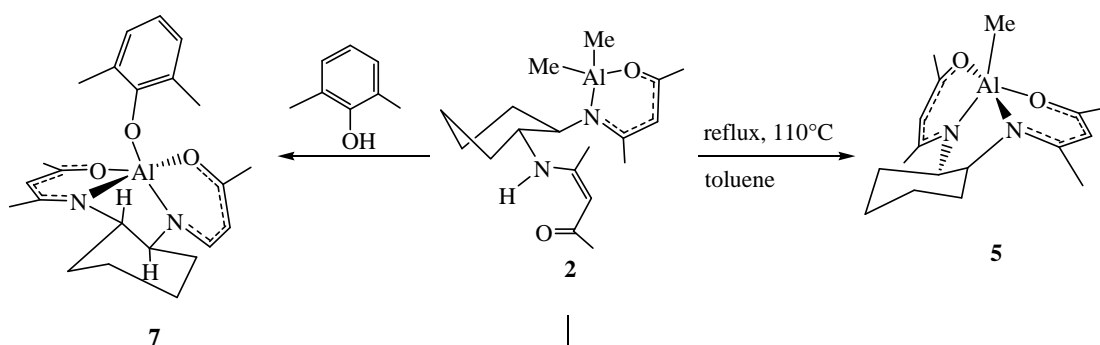
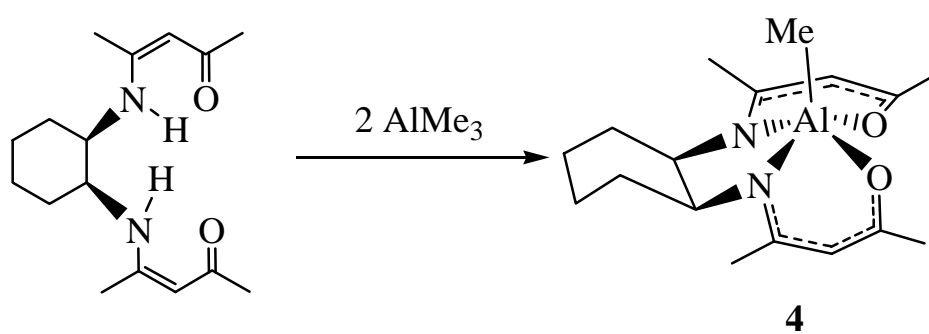
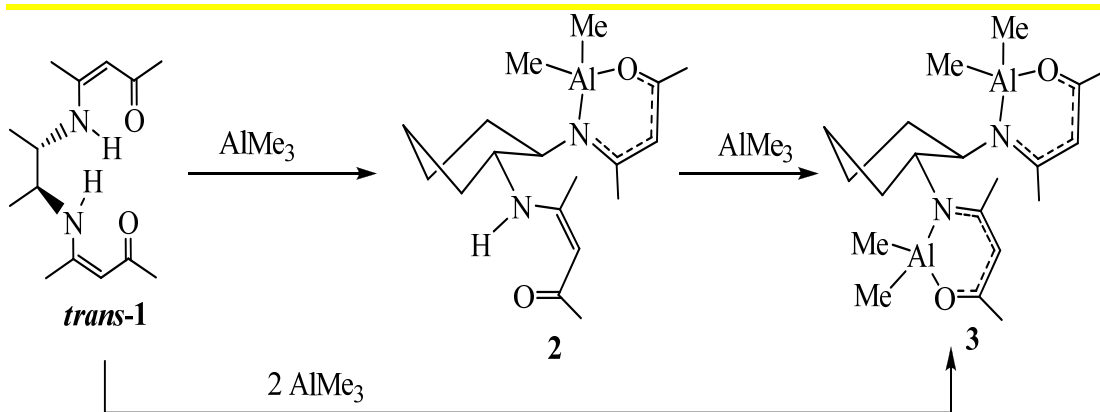
化合物 2 在高溫的情形下進行加熱反應，同樣可以生成五配位的化合物 5。從化

合物 5 的結構可以發現其整體結構為一扭曲變形之雙三角錐，具有較高的能量。

其中相關合成可以進一步進行反應生成鋁的烷氧基化合物，並且也研究其對於

己內醯胺的開環聚合反應的活性，這些相關的成果也已經發表於 *Eur. J. Inorg.*

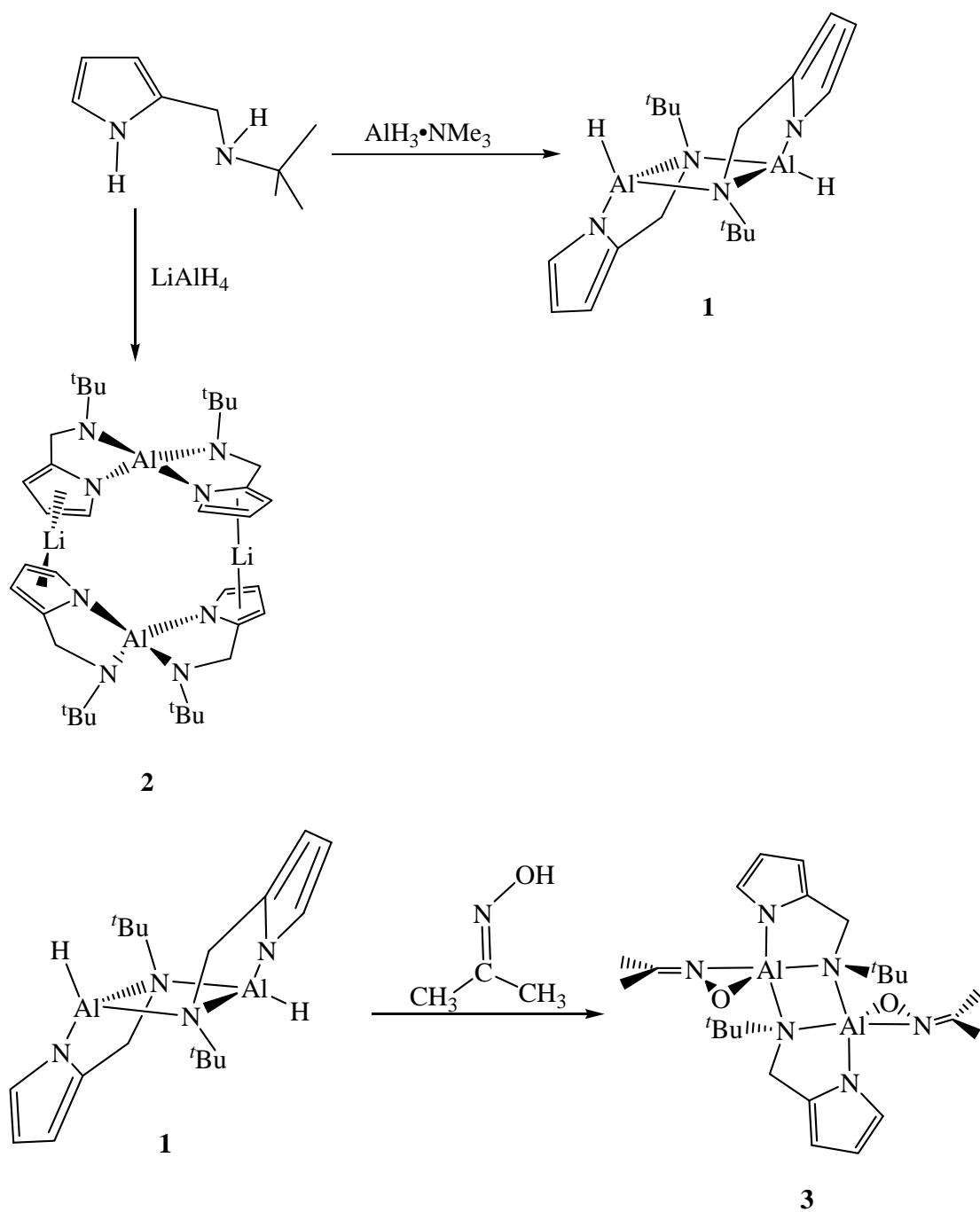
Chem. 2008, 3000 – 3008.



4. 吡咯配位基的鋁金屬化學

吡咯配位基的鋁金屬化學在本實驗室一直是一個研究重點，其中吡咯配位基由過去的二配位及三配位單陰離子吡咯配位基，直到近幾年已經能合成出二配位及三配位雙陰離子吡咯配位基。下面的反應式列出二配位雙陰離子吡咯配位基

$[C_4H_3NH(2-CH_2NH^tBu)]$ 與 alane (AlH_3)的反應方程式。Alane 可以利用 $LiAlH_4$ 與 $NMe_3 \cdot HCl$ 反應而得，不用分離而並直接與 $[C_4H_3NH(2-CH_2NH^tBu)]$ 反應得到化合物 1。化合物 1 為一雙聚體結構，其中配位基 $[C_4H_3N(2-CH_2N^tBu)]$ 是以(-2)價的方式與鋁鍵結。其吡咯配位基與鈣金屬原子的鍵結模式是以 η^1 模式鍵結。而當 $[C_4H_3NH(2-CH_2NH^tBu)]$ 與 $LiAlH_4$ 反應時，其最終的產物為一個二鋁二鋰的四核金屬錯化合物。其吡咯環以 η^1 鍵結到鋁原子及以 η^5 鍵結到鋰原子。化合物 1 為一雙核的二聚體化合物，具有非常高的反應活性，例如下列的反應式中可以看到化合物 1 與 acetoneoxime 可以生成一個新的鋁二聚體化合物 3。化合物 1-3 對於單體如環己內醯酮等均有不錯的開環聚合反應活性，相關的結果已經發表於 *Chem. Eur. J* **2008**, 14, 9747 – 9753.



結論

使用各種不同的吡咯及酮胺配位基的合成有機金屬錯化合物目前已經有不錯的結果，而其後續的有機金屬化合物的合成也正持續進行中。目前我們除了繼續開發新型態的多芽配位基之外，亦將嘗試更多種的金屬。至於如何運用這些新合成的化合物，不管是在有機合成、催化反應，甚至是對於細胞毒性的測試也正持續進行中，期待有更好的結果。很感謝國科會對於基礎科學研究的支持，沒有國科會的支持，所有的研究將不可能持續，期待能有更好的結果。