

2014 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030014

參展科別 化學

作品名稱 三氮二氧五牙配位基二價鈷擬態化合物與
一氧化氮之反應性探討

得獎獎項 大會獎：四等獎

就讀學校 國立臺灣師範大學附屬高級中學

指導教師 李位仁、鄭淑雅

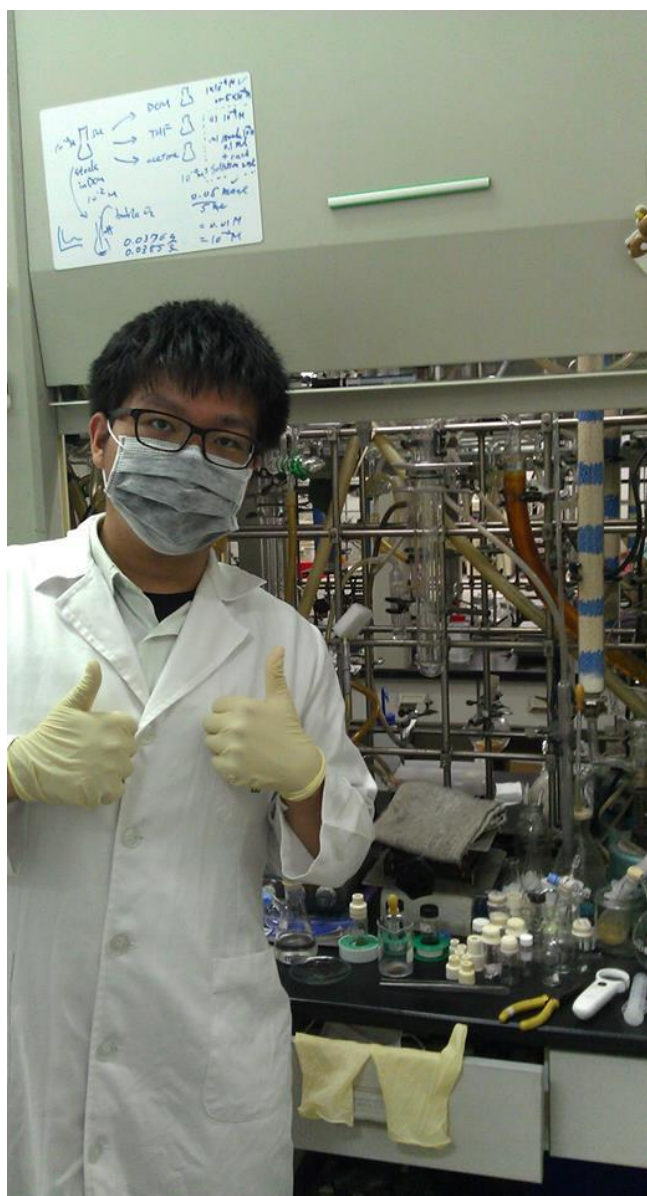
作者姓名 許紘愷、李宗諺

關鍵字 一氧化氮、錯合物

作者簡介



從小時候就嚮往著能夠進入真正的實驗室，而這個夢想在高二的專題研究實現了，身歷其境的感覺令我雀躍不已。每一次的實驗，我都以最認真的態度、最興奮的心情去進行，從頭到尾的每個步驟都不敢馬虎，跟老師、學長們討論時也是如此。隨著時間的推移，我們的研究成果漸漸地成形，自己的努力獲得了肯定，回頭觀看這趟心路歷程的點點滴滴時，有著無比的成就感，這樣寶貴的經驗將會跟隨我一輩子。



完成了這份科展報告，說真的，做得不輕鬆但時間也不算太長。但我卻從其中更加發掘自己的潛力和研究是何許物也。作研究，是個畢生的志業，也是一段長距離馬拉松，在這場競賽中，比的是個人對研究的熱情，比的是個人的耐力。而科展，雖然只是一次淺嚐，卻使我對於基礎科學的學海嘆為觀止，突然了解牛頓說的一句話：我就好像一個在撿拾貝殼的小男孩，偶而撿到珍奇的貝殼便欣喜不已，但大海…卻在我的身邊。

摘要

本研究將三氮二氧五牙配位基 H_2BDPP 去質子化後形成 BDPP^{2-} ，與二氯化鈷 (CoCl_2) 反應後，製成二價鈷錯合物 $\text{Co}(\text{BDPP})$ (**1**)。將 **1** 與 FcBF_4 反應，製成三價鈷錯合物 $[\text{Co}(\text{BDPP})(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (**2**)，**1** 和 **2** 的分子結構可由單晶繞射解析法、可見光-紫外光光譜儀鑑定，並利用循環伏安法量測 **1** 的還原半電位。**1** 與一氧化氮反應會有顯著顏色變化，根據 UV/vis 光譜排除氧化的可能性，表示新生成一錯合物 $[\text{Co}(\text{BDPP})(\text{X})]$ (**3**)。利用傅立葉紅外線光譜儀確認此反應有新的振動頻率 1615 cm^{-1} 產生，意味著在 **3** 上觀察到 $\text{N}=\text{O}$ 的振動吸收峰 ($\text{X} = \text{NO}$)，推測錯合物 **3** 中一氧化氮和鈷中心金屬產生了鍵結。藉由此錯合物可鍵結或釋放一氧化氮之特性，未來可能運用在治療高血壓藥物的開發研究。

Abstract

A known N_3O_2 -pentadentate ligand, 2,6-bis(((S)-2-(diphenylhydroxymethyl)-1-pyrrolidiny)methyl)pyridine) (H_2BDPP), was deprotonated and further reacted with cobalt chloride ($CoCl_2$) to form mononuclear $Co(II)$ complex, $Co(BDPP)$ (**1**). Then, reaction of complex **1** with ferrocenium tetrafluoroborate ($FcBF_4$) gave a $Co(III)$ complex, $[Co(BDPP)(H_2O)]BF_4$ (**2**). Molecular structures of complexes **1** and **2** were characterized by X-ray crystallography. Also, cyclic voltammetry of complex **1** was studied. Further experiments to test reactivity between complex **1** with nitric oxide (NO) revealed a dramatic color change. From analysis of UV/vis spectra for the above reaction, the oxidation of $Co(II)$ complex could be ruled out, and a new species, $[Co(BDPP)(X)]$ (**3**), was formed. A new vibrational absorption at 1615 cm^{-1} was observed in the reaction by FT-IR. The absorption peak represented the characteristic $N=O$ stretch in complex **3** ($X = NO$), suggesting that the nitric oxide bonded to the cobalt center of complex **3**. With the property of the association and dissociation of the cobalt complexes, we may study the application of the cobalt complexes in medicinal development for Hypertension.

壹、 研究動機

一氧化氮(NO, nitrogen monoxide)曾在 1992 年被 Science 雜誌評定為年度風雲分子，在文獻檢索後得知，發現這個以前看似有害的氣體若為低濃度時(μM)，對人體竟然有意想不到的功效：

一、神經型一氧化氮合成酶(Neural NOS, nNOS)：

位於神經系統中，產生一氧化氮當作神經傳導因子，能進行記憶和學習的程序。

二、誘導型一氧化氮合成酶(Inducible NOS, iNOS)：

位於免疫系統中，由巨噬細胞產生一氧化氮，將腫瘤細胞殺死或停止其繁殖，靠的是自由基的「毒」性。

三、內皮型一氧化氮合成酶(Endothelial NOS, eNOS)：

存在血管內皮細胞中，可藉由在血管內皮產生一氧化氮使平滑肌細胞放鬆而擴張血管，可降低高血壓。

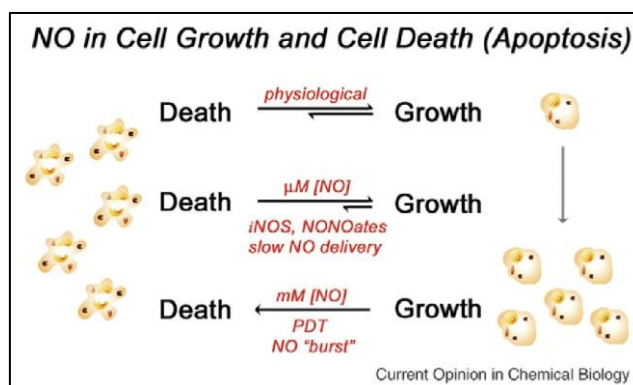


圖 1-1 不同濃度下，一氧化氮對細胞的影響

後來搜尋到市面上已製造出依據一氧化氮相關技術所開發的營養補充品，使我們對於它產生了更大的興趣，希望能從事相關研究。於是我們想說既然一氧化氮是如此重要的一個分子，不妨親自下反應，親手做出金屬錯合物，藉由其氧化態變化改變配位數，將一氧化氮捕捉或釋放，進一步控制濃度。

貳、 研究目的

- 一、合成出期望的 Co(BDPP)
- 二、探討 Co complex 的電化學性質
- 三、將 Co(BDPP)藉由與一氧化氮反應和其產生鍵結
- 四、控制鈷金屬與一氧化氮的鍵結，進一步調節 NO 的濃度

參、 研究器材與設備

一、實驗器材

1.長鋼針	11.雙頭鋼針	21.凡士林
2.短鋼針	12.不鏽鋼接頭	22.刮勺
3.反應瓶	13.針筒	23.定量瓶
4.Solvent 瓶	14.玻璃滴管	24.三角夾
5.圓底瓶	15.老虎鉗	25.拭鏡紙
6.樣品瓶	16.銅線	26.鑷子
7.攪拌子	17.封口膜	27.石英液槽(UV cell)
8.血清塞	18.濾板	28.KBr 鹽片槽(IR cell)
9.洗瓶	19.矽藻土(過濾)	
10.燒杯	20.秤量紙	

二、實驗藥品

1. 溶劑：

- (1) 乙腈(Acetonitrile)
- (2) 乙醚(Diethyl ether)
- (3) 二氯甲烷(Dichloromethane)
- (4) 四氫呋喃(Tetrahydrofuran)
- (5) 丙酮(Acetone)
- (6) 正己烷(Hexane)
- (7) 正戊烷(Pentane)

上述溶劑採用試藥級溶劑，並由除水溶劑系統於氮氣環境下取出後，用高純度氮氣插針入溶劑中，使之冒泡約十五分鐘後達成去氧效果。

2. 反應所需藥品：

- (1) 文獻 3 報告的氮氧五牙基 H_2BDPP
- (2) 二氯化鈷 Cobalt Chloride (CoCl_2)，99%，Alfa
- (3) 氫化鈉 Sodium hydride (NaH)，試藥級，ACROS
- (4) 四氟硼酸二茂鐵 Ferrocenium tetrakisfluoroborate (FcBF_4)，99%，Alfa
- (5) 一氧化氮 Nitric oxide (NO)，豐明氣體

三、實驗儀器

1. X-光單晶繞射儀(X-ray Single Crystal Diffractometer)

機型：荷蘭 Bruker Enraf-Nonius Kappa APEX II 單晶繞射儀

測量方法：收集繞射點數據及解析結構。

2. 紫外光/可見光吸收光譜儀(Ultraviolet / Visible Spectrophotometer)

機型：Agilent 8453

測量方法：將樣品溶於有機溶劑中，放入石英偵測容器中測定。

3. 紅外線光譜儀(Infrared Spectrometer, IR)

機型：Perkin-Elmer Spectrum RX 及 Perkin-Elmer Spectrum Paragon 500

測量方法：將樣品溶於有機溶劑中，放入 KCl 或 KBr 鹽片的密封型樣品槽中測定。

4. 循環伏特安培儀(Cyclic voltammetry)

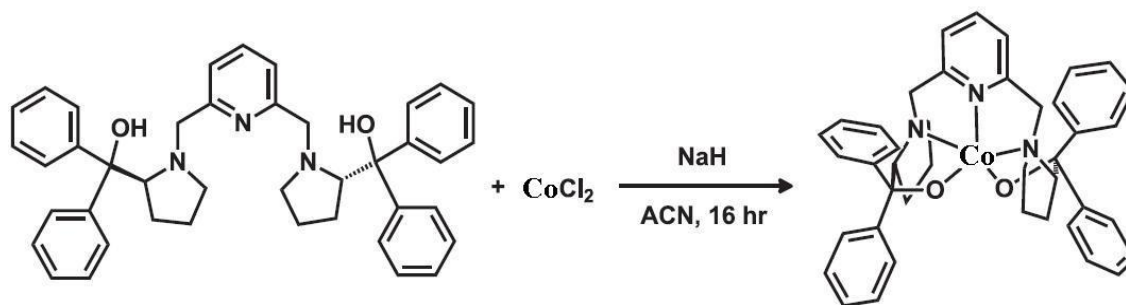
機型：CHI661D

測量方法：電測量上使用三電極系統：工作電極為 2 mm 玻璃碳電極，參考電極為 Ag / AgCl ，輔助電極為白金電極，輔助電解質使用 0.1 M $[\text{NBu}_4]\text{BF}_4$ 。

肆、 研究方法與過程

實驗條件：皆在真空氮氣系統、常溫常壓下進行。

一、合成 Co(BDPP) 錯合物 1



秤取(0.1222 g, 0.200 mmol)的 H₂BDPP 於樣品瓶中，抽真空且火烤一次表面，五分鐘後回充氮氣*，重複三次，達到在氮氣環境下反應的條件，以下以 degas 簡稱*，並以除水四氫呋喃完全溶解，接著在手套箱中秤取 NaH (0.0100 g, 0.417 mmol) 和 CoCl₂ (0.0260 g, 0.200 mmol) 於含有攪拌子的反應瓶(1)內後送出手套箱，並以除水乙腈完全溶解，再將樣品瓶裡的溶液用雙頭鋼針轉移到反應瓶(1)中，於室溫下反應 16 小時。溶液顏色會由藍色(圖 4.1-1)轉變成紫色(圖 4.1-2)。

反應完畢後，將溶液抽乾，接著加入除水二氯甲烷使其溶解，再用雙頭鋼針轉移到濾板過濾後，轉移至含有攪拌子的反應瓶(2)中，抽乾至少量，加入大量除水乙醚將固體析出，將上層澄清液移去，重複三次，將溶液抽乾，加入除水二氯甲烷作為母液回溶，並以除水乙醚藉由緩慢擴散養晶法(註一)，即可得到紫色粒狀晶體 Co(BDPP)(圖 4.1-3)。



圖 4.1-1

$\text{CoCl}_2 + \text{NaH} + \text{Ligand} / \text{ACN} + \text{THF}$



圖 4.1-2

反應十六小時後



圖 4.1-3 晶體 $\text{Co}(\text{BDPP})$

註一：

取一較大的樣品瓶，內置一小樣品瓶，並在兩者之間塞入錫箔紙，使內瓶不會搖晃，再將母液置於內瓶中，在內瓶與外瓶之間加入除水乙醚並將其密封。(圖 4.1-4)

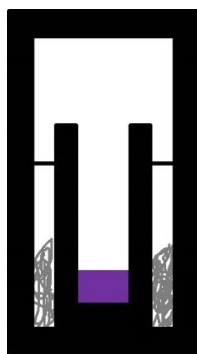


圖 4.1-4 圖中灰色部分為鋁箔紙

二、合成 $[\text{Co}(\text{BDPP})(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ 錯合物 2

秤取(0.0683 g, 0.091 mmol)的 $\text{Co}(\text{BDPP})$ 於含有攪拌子的反應瓶(1)中，degas 三次後，以除水丙酮完全溶解，再秤取(0.0273 g, 0.100 mmol)的 FcBF_4 於含有攪拌子的反應瓶(2)中，將(1)之中的溶液用雙頭銅針轉移進反應瓶(2)中，溶液顏色從淡綠色(圖 4.2-1)變成酒紅色(圖 4.2-2)，反應三小時後，將溶液抽乾，再用除水四氫呋喃和一點除水乙腈作為母液回溶，以正己烷藉由緩慢擴散養晶法，即可得到產物 $[\text{Co}(\text{BDPP})(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ 。



圖 4.2-1 左 FcBF_4 / 右 $\text{Co}(\text{BDPP})$



圖 4.2-2 反應三小時後

三、Co(BDPP)錯合物 1 與 NO 之反應

第一次：

秤取(0.0752 g, 0.100 mmol)的 Co(BDPP)於含有攪拌子的反應瓶中，degas 三次後，加入除水四氫呋喃和除水二氯甲烷(比例 9 : 5)溶解，再將一氧化氮管線(註二)導入溶液中使其冒泡，顏色從原本的草綠色(圖 4.3-1)逐漸轉為深紫色(圖 4.3-2)反應一分鐘後將管線移除，並測其 UV/Vis、FT-IR 光譜。



圖 4.3-1 Co(BDPP) / THF+DCM



圖 4.3-2 反應一分鐘後

偶然中搜尋到 Lehnert 教授所發表的期刊，發現其所有實驗皆使用除水除氧的有機溶劑，以避免產生無法預期的變化，因此我們效仿此篇期刊的作法，將後續所有實驗中的有機溶劑徹底進行除水除氧的動作。

第二次：

秤取(0.0084 g, 0.011 mmol)的 Co(BDPP)於含有攪拌子的反應瓶中，degas 三次，加入除水除氧二氯甲烷溶解，再將一氧化氮管線導入溶液中使其冒泡，反應一分鐘後將管線移除，測第一次 UV/Vis 光譜，靜置一小時後，測第二次 UV/Vis 光譜，把蓋子打開與大氣接觸，分別在十二、十八小時測第三、四次 UV/Vis 光譜。

第三次：

秤取(0.0067 g, 0.009 mmol)的 Co(BDPP)於含有攪拌子的反應瓶中，degas 三次，加入除水除氧二氯甲烷溶解，再將 UV 樣品槽 degas 三次，用雙頭銅針將溶

液轉移至 UV 樣品槽，隨後將一氧化氮導入樣品瓶中，以 10.0 ml 針筒吸取，插入樣品槽中但不打入氣體，直接放入儀器中，並打在液面上(目的是觀察反應變化)，每五分鐘測一次 UV 光譜。

第四次：

秤取(0.0750 g, 0.100 mmol)的 Co(BDPP)於含有攪拌子的反應瓶中，degas 三次，加入除水除氧二氯甲烷溶解，再將一氧化氮管線導入瓶中液面上，在攪拌且插著洩壓針的狀態下反應五分鐘(圖 4.3-3、4.3-4)，接著在保持供給一氧化氮的環境下待其完全反應(三十分鐘)，測 FT-IR 光譜。



圖 4.3-3 Co(BDPP) / DCM



圖 4.3-4 和 NO 反應五分鐘後

第五次：

秤取(0.0750 g, 0.100 mmol)的 Co(BDPP)於含有攪拌子的反應瓶中，degas 三次，加入 10.0 ml 除水除氧二氯甲烷溶解(以便控制在 10^{-2} M)，再將一氧化氮管線導入液面上使其冒泡五分鐘，隨後把管線移除並待其完全反應(三十分鐘)，測完第一次 FT-IR 光譜後隨即抽乾並送入手套箱保存。

在手套箱保存一星期後，在手套箱內以除水除氧二氯甲烷溶解，用除水除氧正戊烷將固體析出，將上層澄清液移除，重複數次，將溶液抽乾，加入除水除氧二氯甲烷溶解，在手套箱內將溶液置入 IR 樣品槽後，送出手套箱並測其 FT-IR 光譜。

註二：

取一密封好之樣品瓶，利用真空系統將裝上長針之一氧化氮管線 degas 三次後，保持在真空狀態下，打開一氧化氮之主閥，調控壓力閥使其大於零時，插入洩壓針，使一氧化氮流動並且排出一段時間後，即完成一氧化氮的提供裝置(圖 4.3-5)。



圖 4.3-5 轉接 NO 之容器

伍、 研究結果與討論

一、X-ray 單晶繞射解析法：

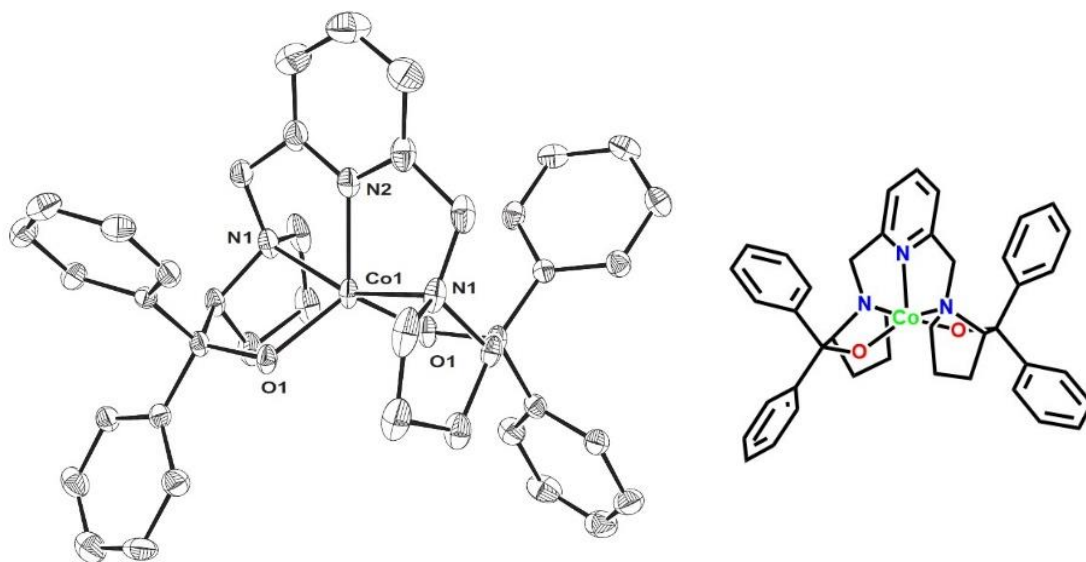


圖 5.1-1 Co(BDPP)錯合物 **1** 之 X-ray 結構解析圖(氫原子與陰離子略)

Co(BDPP)錯合物 **1** 屬於斜方晶系(Orthorhombic)，空間群為 $P2_12_12$ ，晶格常數 $a = 20.9019(19) \text{ \AA}$ ， $b = 8.6240(7) \text{ \AA}$ ， $c = 10.1737(9) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $R_1 = 0.0681$ ， $R_w = 0.1082$ 。

二、循環伏安法(CV)之測定

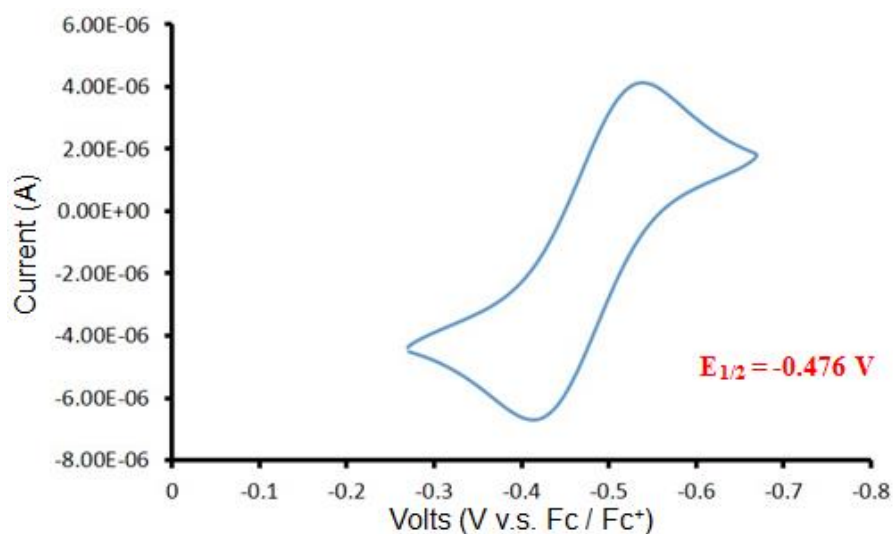


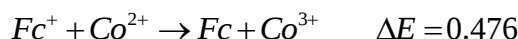
圖 5.2-1 Co(BDPP)錯合物 **1** 之氧化峰與還原峰

先限定相對於參考電極的一個電位範圍，在工作電位的來回掃描，可得一電位電流圖，我們可根據圖形再進一步做電化學的探討。測定電位順序是負正負，若待測物的電位相對於參考電極是由負到正，產生的電流稱為氧化電流；反之，則為還原電流。圖形上，會有一氧化峰(開口朝上)，一還原峰(開口朝下)

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

ΔG (自由能差) 是有關反應是否會自發的值，若 $\Delta G < 0$ ，則反應是自發的；反之，則是不自發的。 n 則是轉移的電子莫耳數， F 是法拉第常數(96500 庫倫)， ΔE 則是反應電位。

我們於這次 CV 測試中，將 Fc^+ 作為參考電極，將它的還原電位定為零，測出錯合物中的 Co^{III} 的還原電位為 -0.476 V，將兩方程式合併。



將 ΔE 代回上式，可得 $\Delta G < 0$ ，即 Fc^+ 理論上可氧化我們的中心金屬 Co。

X-ray 單晶繞射解析法：

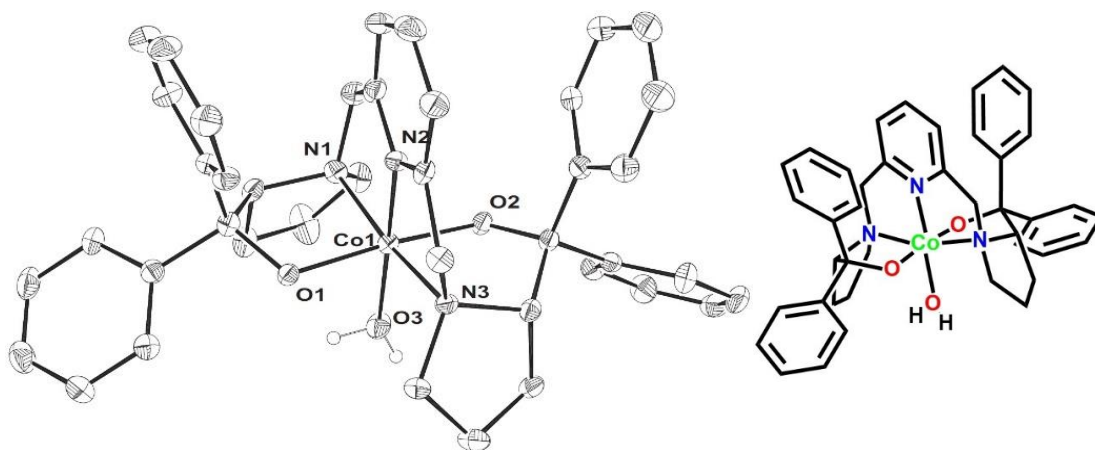


圖 5.1-2 $[\text{Co}(\text{BDPP})(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ 錯合物 2 之 X-ray 結構解析圖(氫原子與陰離子略)

[Co(BDPP)(H₂O)]BF₄ 錯合物 **2** 屬於斜方晶系 (Orthorhombic)，空間群為 $P2_12_12_1$ ，晶格常數 $a = 13.6583(12) \text{ \AA}$ ， $b = 13.9494(13) \text{ \AA}$ ， $c = 20.9920(16) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $R_1 = 0.0771$ ， $R_w = 0.1852$ 。

在 X-ray 圖 5.1-1 中可解析 Co(BDPP)錯合物 **1** 之結構，其中心金屬為二價鈷離子，其周圍為三個氮原子與兩個氧原子(N₃O₂)所配位；圖 5.1-2 中可解析 [Co(BDPP)(H₂O)]BF₄ 錯合物 **2** 之結構，其周圍為三個氮原子與三個氧原子(N₃O₃)所配位，同時因為其中心金屬為三價鈷離子，導致鍵結能量增強，可在表 5-1、表 5-2 觀察到鍵長縮短，但其中一個氧原子之鍵長卻較長。Co³⁺、BDPP²⁻、BF₄⁻ 的價數和為 0，故新形成的氧原子配位基之價數應為 0，或者藉由推測另兩個氧原子鍵長較短是因為這兩個為 BDPP²⁻ 上的兩個 O⁻，故此氧原子應為單純的 O，且我們已將陰離子與氫原子省略，因此合理推斷該配位基為 H₂O，故推測在合成 [Co(BDPP)(H₂O)]BF₄ 錯合物 **2** 時的丙酮除水不完全，導致其中含有微量的水。

表 5-1 Co(BDPP)錯合物 **1** 之鍵長與鍵角

Bond lengths[Å]			
N(1)-Co(1)	2.229(3)	O(1)-Co(1)	1.913(3)
N(2)-Co(1)	2.052(5)	Co(1)-O(1)#1	1.913(3)
Co(1)-N(1)#1	2.229(3)		
Bond angle[°]			
C(18)-N(1)-Co(1)	107.8(3)	O(1)-Co(1)-N(2)	120.89(9)
C(17)-N(1)-Co(1)	113.1(2)	O(1)#1-Co(1)-N(1)	109.50(12)
C(14)-N(1)-Co(1)	101.9(2)	O(1)-Co(1)-N(1)	83.20(11)
C(19)#1-N(2)-Co(1)	120.4(3)	N(2)-Co(1)-N(1)	77.89(11)
C(19)-N(2)-Co(1)	120.4(3)	O(1)#1-Co(1)-N(1)#1	83.20(11)
C(1)-O(1)-Co(1)	118.1(2)	O(1)-Co(1)-N(1)#1	109.50(12)
O(1)#1-Co(1)-O(1)	118.22(17)	N(2)-Co(1)-N(1)#1	77.89(11)
O(1)#1-Co(1)-N(2)	120.89(9)	N(1)-Co(1)-N(1)#1	155.8(2)

表 5-2 [Co(BDPP)(H₂O)]BF₄ 錯合物 2 之鍵長與鍵角

Bond lengths[Å]			
Co(1)-N(2)	1.837(4)	Co(1)-O(2)	1.863(3)
Co(1)-N(1)	1.990(3)	Co(1)-O(1)	1.880(3)
Co(1)-N(3)	1.991(3)	Co(1)-O(3)	1.966(4)
Bond angle[°]			
N(2)-Co(1)-O(2)	92.66(17)	O(3)-Co(1)-N(3)	96.42(15)
N(2)-Co(1)-O(1)	94.95(17)	N(1)-Co(1)-N(3)	169.68(17)
O(2)-Co(1)-O(1)	172.32(15)	C(18)-N(1)-Co(1)	107.0(3)
N(2)-Co(1)-O(3)	178.95(15)	C(14)-N(1)-Co(1)	107.1(3)
O(2)-Co(1)-O(3)	87.64(16)	C(17)-N(1)-Co(1)	115.1(3)
O(1)-Co(1)-O(3)	84.73(16)	C(23)-N(2)-Co(1)	119.1(3)
N(2)-Co(1)-N(1)	85.09(17)	C(19)-N(2)-Co(1)	119.1(3)
O(2)-Co(1)-N(1)	92.78(16)	C(24)-N(3)-Co(1)	107.4(3)
O(1)-Co(1)-N(1)	86.84(15)	C(28)-N(3)-Co(1)	106.8(3)
O(3)-Co(1)-N(1)	93.89 (16)	C(25)-N(3)-Co(1)	116.0(3)
N(2)-Co(1)-N(3)	84.60(16)	C(1)-O(1)-Co(1)	114.8(3)
O(2)-Co(1)-N(3)	87.15(15)	C(29)-O(2)-Co(1)	115.9(3)
O(1)-Co(1)-N(3)	94.60(15)		

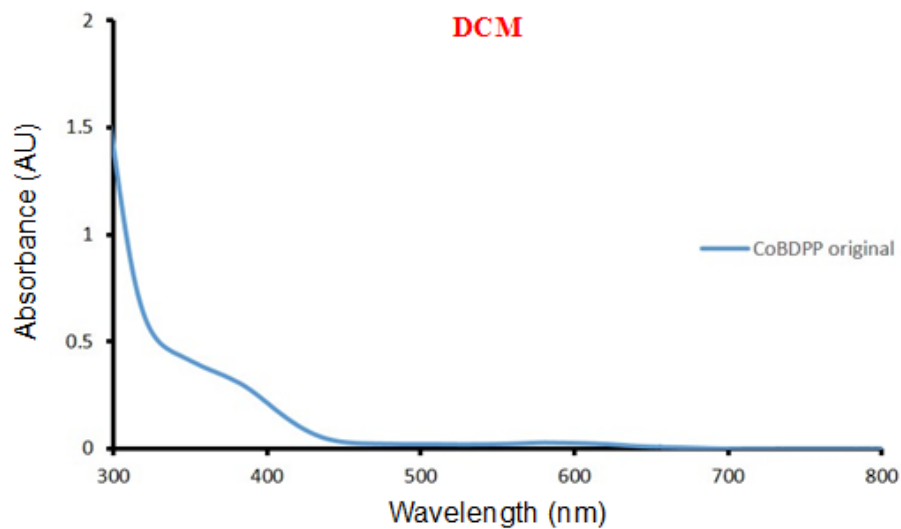
三、可見光-紫外光光譜(UV/vis)之測定：

將溶劑置入 UV 樣品槽中，先測得溶劑背景訊號，把樣品槽中的溶劑移除，加入未和 NO 反應之 Co(BDPP)溶液，測得錯合物 1 之吸收光譜。最後將和 NO 反應完的溶液置入用溶劑潤洗過並吹乾之樣品槽中，測得錯合物 3 之吸收光譜，並記錄所得光譜。此光譜是利用電子躍遷的原理，即不同分子軌域間的能量差。分子軌域中，主要有三種軌域電子， σ (單鍵)、 n (多鍵)、 π (孤對電子)，而 σ 又分成 σ 和 σ^* ， π 也可分成 π 和 π^* 。其能量大小為： $\sigma^* > \pi^* > n > \pi > \sigma$ 的電子，而我們使用的儀器所測得之能量吸收範圍大約是在 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。每個特定官能基，皆有其特定之吸收範圍。

$$A = \varepsilon \times B \times c = \log \frac{I_0}{I}$$

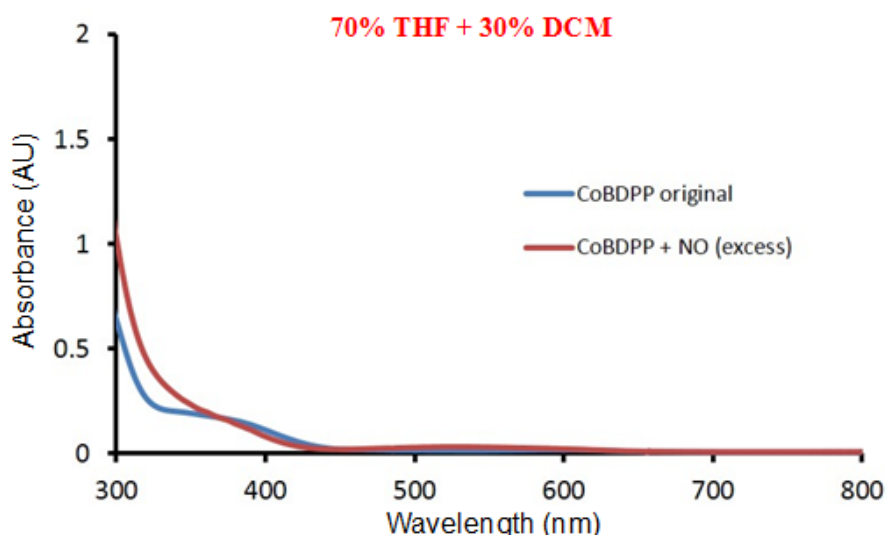
其中 A 是指吸收強度， ϵ 是莫耳吸光係數， $M^{-1} cm^{-1}$ ， B 是光走過的待測物範圍長(光徑長)， cm ， c 是待測物濃度， $mole / L$ ， I_0 是入射光強度， I 則是穿透光強度。以入射光的波長為橫軸，吸收強度 A 為縱軸，即可畫得光譜圖，我們可藉由觀察其特徵吸收峰，推論出其大致之分子鍵結情形。

Co(BDPP)錯合物 1 之 UV/Vis 光譜(圖 5.3-1)



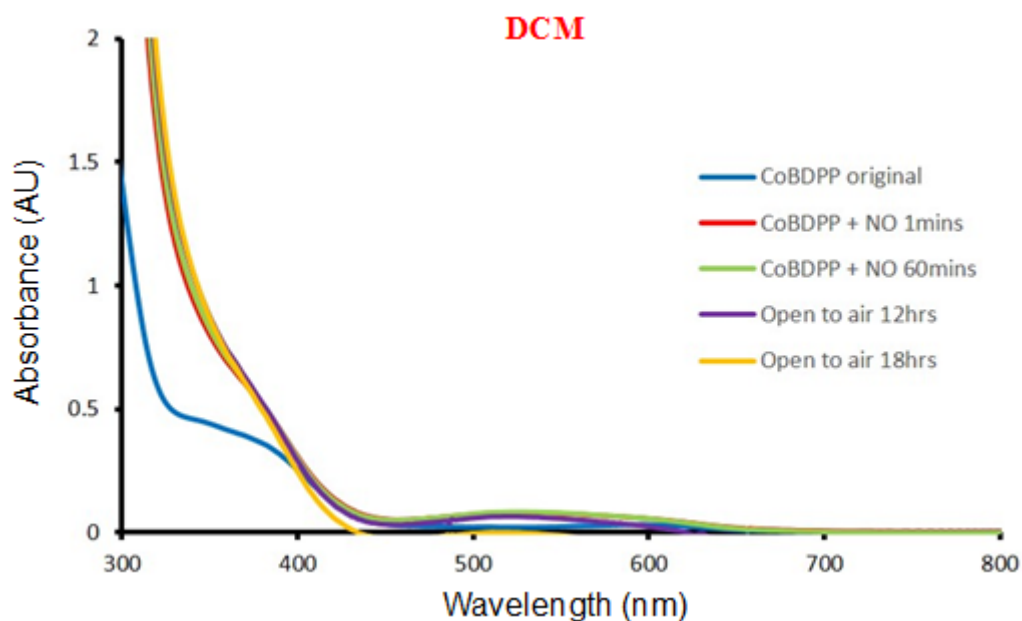
濃度為($0.89 \times 10^{-3} M$)，取用自第三次 Co(BDPP)錯合物 1 與 NO 之反應，可觀察其特徵吸收峰。

第一次 Co(BDPP)錯合物 1 與 NO 之反應的 UV/Vis 光譜(圖 5.3-2)



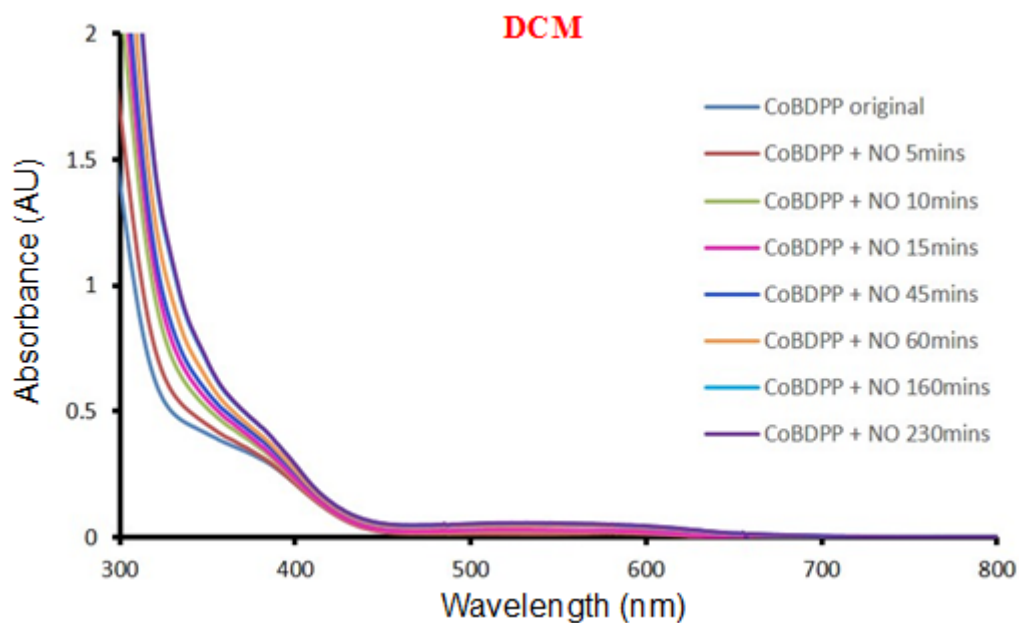
濃度($5 \times 10^{-4} M$)，由圖可看出特徵吸收峰之變化，故可得知加入前跟加入後有所改變。

第二次 Co(BDPP)錯合物 1 與 NO 之反應的 UV/Vis 光譜(圖 5.3-3)



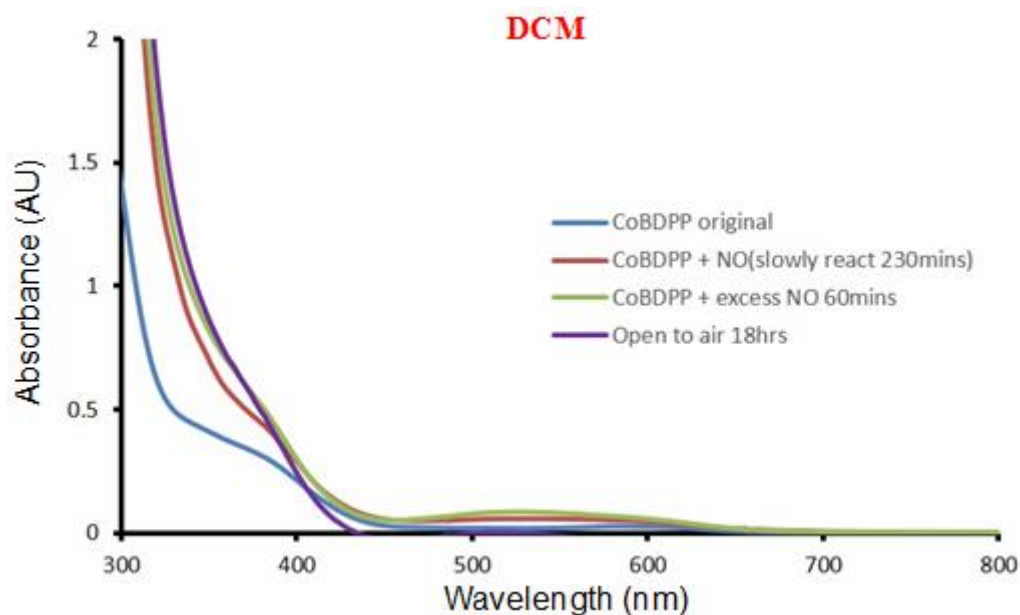
將濃度提升(1.12×10^{-3} M)，並靜置一小時，可得知在室溫下不會有太大變化，但開蓋後與大氣接觸 12、18 小時後則逐漸有變化。

第三次 Co(BDPP)錯合物 1 與 NO 之反應的 UV/Vis 光譜(圖 5.3-4)



濃度為(0.89×10^{-3} M)，每五分鐘追蹤一次 UV/Vis 光譜，並取其較明顯變化者作圖，可得知其變化趨勢，160 分~230 分幾乎無變化，故兩線重疊。

將以上兩 UV/Vis 光譜作比較(圖 5.3-5)



由圖可知，當初在第三次實驗(紅線)中加入的一氧化氮可能並不足以跟所有 Co(BDPP)錯合物 **1** 反應，若將其繼續與一氧化氮反應推測紅線會更接近綠線。再以此比較紅線、綠線、紫線的特徵吸收峰，原本紅線及綠線皆有約 520 nm 之特徵吸收峰，在與大氣接觸 18 小時後的紫線上卻大幅下降，可能是原本會吸收此範圍的分子產生了變化。

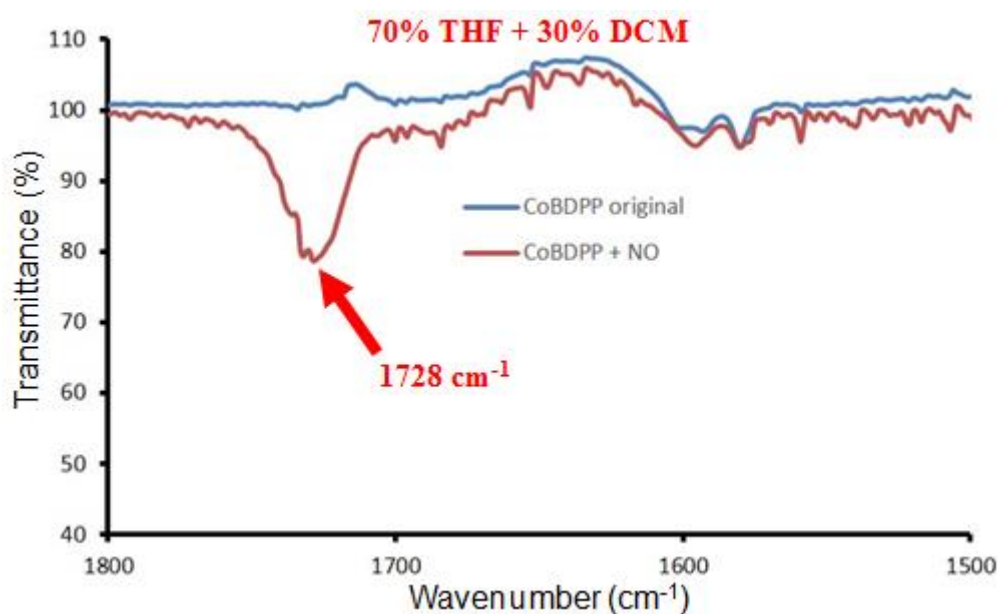
在 UV/Vis 光譜中，可從圖 5.3-2 看出變化，且唯獨它在約 400 nm 吸收峰上的變化是下降的，推測是因為使用了四氫呋喃和二氯甲烷混合溶液當溶劑而跟其它只使用二氯甲烷當溶劑的 UV/Vis 光譜有所不同，使用混合溶液作為溶劑的原因：四氫呋喃為較良好之溶劑，而二氯甲烷對 Co(BDPP)溶解度較高。但之後皆改為完全除水除氧二氯甲烷作為溶劑，使測量較為簡易。為探討一氧化氮與 Co(BDPP)之反應中所扮演的角色到底是和鈷金屬產生了鍵結，還是作為氧化劑，圖 5.3-1 可觀察到約有 380、600 nm 的特徵吸收峰，圖 5.3-3、圖 5.3-4 都可觀察到約有 390、520 nm 的特徵吸收峰，由此推測一氧化氮跟 Co(BDPP)有所鍵結，不過並沒有觀察到第三個特徵吸收峰，因此一氧化氮在反應中並沒有擔任氧化劑這個角色。從圖 5.3-3 可得知在與大氣接觸後又會產生新的變化，可能是因為和

一氧化氮反應過後所形成的[Co(BDPP)(X)]錯合物 3 不穩定，與大氣中的水氣、氧氣、二氧化碳...等其他分子進行了我們現階段很難追蹤的反應。

四、傅立葉紅外線光譜(FT-IR)之測定：

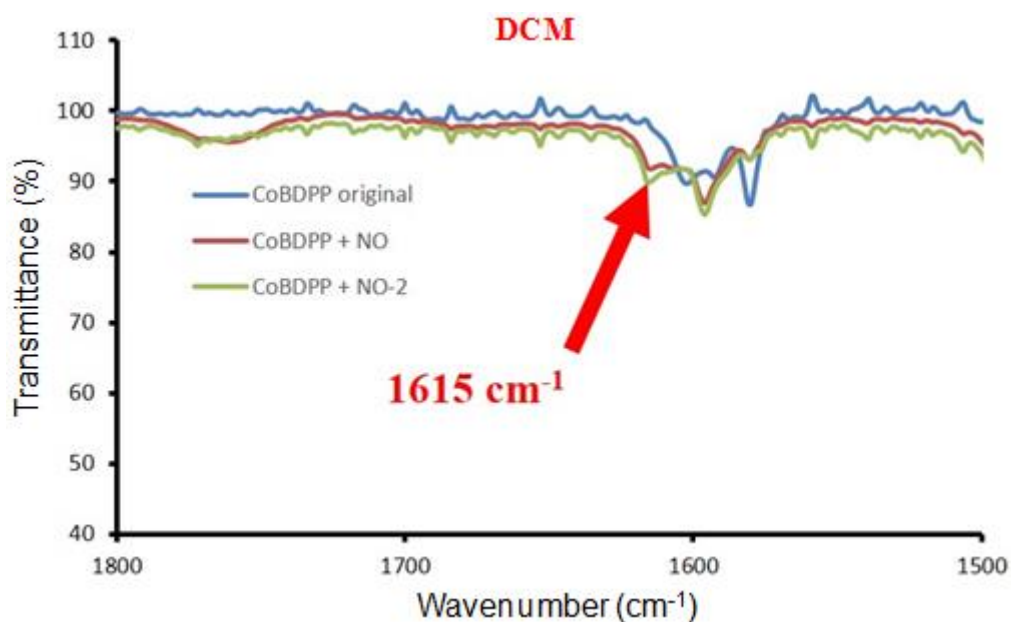
先將純溶劑置入 IR 樣品槽中，測得溶劑背景訊號。將樣品槽中的溶劑排出後，再置入未和 NO 反應之 Co(BDPP)溶液，測得錯合物 1 之吸收光譜。最後將和 NO 反應完的溶液置入用溶劑潤洗過並吹乾之樣品槽中，測得錯合物 3 之吸收光譜，並記錄所得光譜。此光譜是利用紅外線穿過待測物，待測物中的分子會吸收特定頻率之紅外線，其頻率和分子振動時所產生的振動頻率相同，故可觀測到波數之變化，推測[Co(BDPP)(X)]錯合物 3 之中的新配位分子 X 為何。

第一次 Co(BDPP)錯合物 1 與 NO 之反應的 FT-IR 光譜(圖 5.4-1)



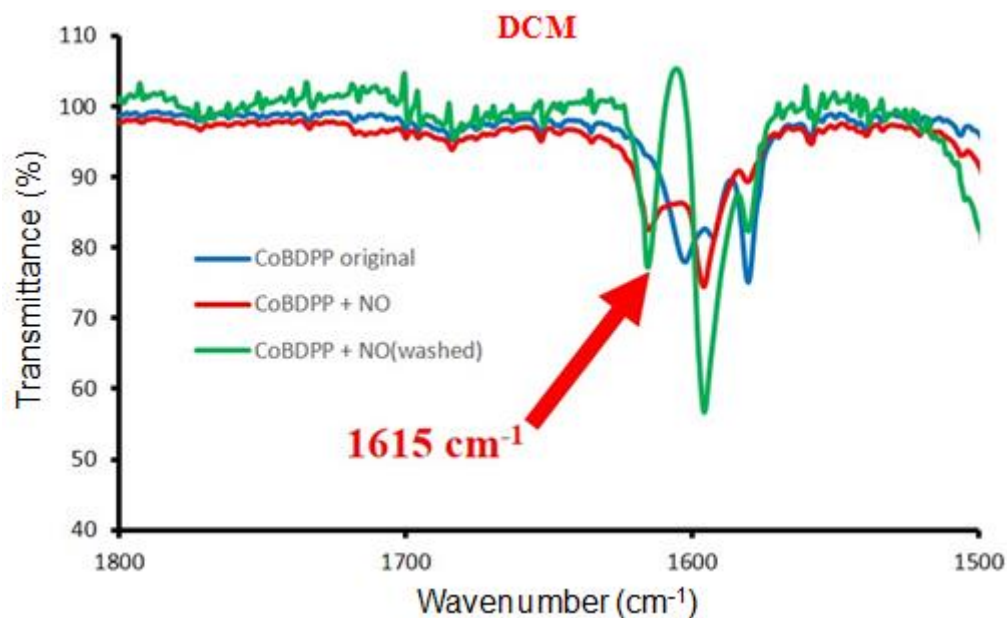
濃度(5×10^{-4} M)，由此圖可知，與 NO 反應過後會新增一個 1728 cm^{-1} 的波數，而單純 NO 分子的波數為 1840 cm^{-1} ($>1728 \text{ cm}^{-1}$)，可能是鈷金屬和一氧化氮產生了鍵結，造成氮與氧之間的振動頻率下降，故推測[Co(BDPP)(X)]錯合物 3 上的 X 為一氧化氮。

第四次 Co(BDPP)錯合物 1 與 NO 之反應的 FT-IR 光譜(圖 5.4-2)



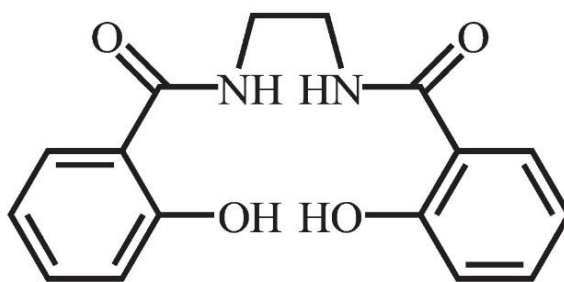
濃度($<1 \times 10^{-2} \text{ M}$)，且因樣品槽厚度較薄造成強度不大。這次的 FT-IR 光譜所新增的波數在 1615 cm^{-1} 的位置，和上次實驗的 1728 cm^{-1} 有較大的差異，但仍小於 1840 cm^{-1} ，依舊保留可能性。

第五次 Co(BDPP)錯合物 1 與 NO 之反應的 FT-IR 光譜(圖 5.4-3)



將濃度提升(1×10^{-2} M)，並可看出紅線和純化後的綠線的波數都在 1615 cm^{-1} 上，此次實驗全程使用完全除水除氧的有機溶劑完整的與 NO 反應過(導入液面下五分鐘後反應三十分鐘)，保存於手套箱中並有經過純化，故可信度較第一次高。

在 FT-IR 光譜中，可看出在與一氧化氮反應後都有變化，但圖 5.4-1 中所新增的波數卻和其他二者有明顯的差異，推測其一部分的原因跟 UV/Vis 光譜中提到的一樣，因為使用了四氫呋喃和二氯甲烷混合溶液當溶劑，但也有可能是因為二氯甲烷除水除氧並不完全，造成有其他分子的存在，對 Co(BDPP)與一氧化氮之間的鍵結產生干擾，使得欲測得之分子的伸縮頻率多了我們不希望出現的擾動。另一方面，參考 Masuda 教授於 2013 年發表的文獻，可見其使用的二氮二氧的配位基($\text{H}_4\text{L}2$)(圖 5.4-4)，與一氧化氮反應後的 $[\text{Co}(\text{BHBE})]^-$ 錯合物在 FT-IR 光譜上所觀測到的波數為 1651 cm^{-1} ，比起我們第一次所測得之波數 1728 cm^{-1} ，第四次、五次實驗所測得之波數 1615 cm^{-1} 有更高的相似度，也因為第五次的可信度較高，因此推測我們的 $[\text{Co}(\text{BDPP})(\text{X})]$ 錯合物 3 上的 X 為一氧化氮分子，且已和中心金屬鈷產生鍵結，並可在波數 1615 cm^{-1} 的位置觀測到氮和氧間的振動頻率。



$\text{H}_4\text{L}2$

圖 5.4-4 二氮二氧配位基

陸、 結論與應用

根據上述實驗及結果，可證實我們成功地製成 Co(BDPP)錯合物 **1**，並可從 UV/Vis、FT-IR 光譜觀察到與一氧化氮反應後的變化，經過一連串的研究與討論，我們相信一氧化氮與 Co(BDPP)錯合物 **1** 反應後產生了新的鍵結，生成 [Co(BDPP)(X)]錯合物 **3**，其中 $X = NO$ ，但其穩定性還有很多的變因，究竟是自身的衰變還是和大氣中的各種分子進行了其他反應，有待我們去做進一步的分析與研究。

科學家在過去的研究中發現若以過渡金屬做為中心原子與一氧化氮形成錯合物，並使用光引導的方式去破壞兩者之間的配位，進而釋放出一氧化氮，則有機會達成控制局部且高濃度的效果。本研究將中心金屬和配位基形成錯合物，並藉由改變中心金屬的氧化態使其增加配位數，可作為捕捉亦或釋放一氧化氮的錯合物，應用在藥物上可有不同的作用，若釋放出微量一氧化氮可舒張血管，治療高血壓、心肌梗塞；若在癌細胞中置入與一氧化氮配位之錯合物，並使其鍵結斷裂，大量產生一氧化氮則可藉此使癌細胞凋零。

柒、 參考文獻

1. 李伯毅，**2012**，非血基質酵素之 N3O2 五牙配位基二價鐵擬態化合物之合成、性質及反應性探討，國立台灣師範大學化學系碩士論文
2. 林天送，**2011**，一氧化氮醫學，科學發展，461 期，72-75
3. Way-Zen Lee,* Chien-Wei Chiang, Tsung-Han Lin, and Ting-Shen Kuo, **2012**, A Discrete Five-Coordinate Ni^{III} Complex Resembling the Active Site of the Oxidized Form of Nickel Superoxide Dismutase, Chemistry-A European Journal, 18, 50-53
4. Zizheng Zhang, Tatsuya Suwabe, Mai Ishikawa, Yasuhiro Funahashi, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa and Hideki Masuda* , **2013** , Highly selective binding of nitric oxide by Co^{III} and Fe^{III} complexes , Dalton Trans. , 42, 4470-4478
5. Michael J Rose and Pradip K Mascharak , **2008**, Fiat Lux: selective delivery of high flux of nitric oxide (NO) to biological targets using photoactive metal nitrosyls , Current Opinion in Chemical Biology , 12 , 238–244
6. Sheng Zheng, Timothy C. Berto, Eric W. Dahl, Melissa B. Hoffman, Amy L. Speelman, and Nicolai Lehnert* , **2013**, The Functional Model Complex [Fe₂(BPMP)(OPr)(NO)₂](BPh₄)₂ Provides Insight into the Mechanism of Flavodiiron NO Reductases, Journal of the American Chemical Society, 135, 4902–4905

評語

本研究製備 NO 錯化合物，具有極高的應用價值。合成與鑑定的方法完整，需加強 NO 錯化合物結構的確認，以及釋放 NO 分子的研究。