

可逆質子轉移導致顏色改變之研究

高中組化學科第三名

北一女中

作者：賴思昉

指導教師：林寬鋸、黃進松

一、研究動機

分子間的作用力，如：氫鍵、 $\pi-\pi$ 作用力等在生物、化學或材料科學中扮演著重要的角色。除了穩定整個分子的結構外，也可傳遞訊息，如：電子轉移。因此合成一些藉由分子間作用力所形成鏈狀、層狀或網狀等巨分子 (supermolecules)，在材料化學有其不容忽視的前瞻性及挑戰性。譬如，某些特例的氫鍵化合物在受熱、受壓後會產生質子轉移的現象，質子轉移伴隨著電子轉移，進而在外觀顏色上產生改變。有些染料分子 (organic pigments) 可以應用在油漆、塑膠、印表器等科技上面。

二、研究目的

我們應用水熱合成方法製備了兩個鈷方酸的錯合物 (產物A與B)。錯合物B在受熱後顏色會從橘黃色到橘紅色，降溫後又回到橘黃色。此可逆顏色改變之機構或原因是我們探討之主題，我們藉單晶 X 光晶體構造解析，配合其他光譜測量 (FTIR、TGA、DSC) 與磁性量測之結果，推定此可逆變化是由質子轉移所導致的，而不是金屬鈷高低電子自旋所產生的現象。

三、研究設備器材

(一) 藥品

1. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ F.W=129.84 Merck
2. Co_3O_4 F.W=240.7972 Aldrich
3. $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$ (3,4-Dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione)
99.9% F.W=114.06 Aldrich
4. 芳香性雜環二亞胺
Phen (1,10-Phenanthroline) ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, H₂O)

99.5% F.W=198.23 merck
 Bipy (2,2-bipyridyl)(C₁₀H₈N₂)
 F.W=156.19 Lancaster
 5.NaOH 5M
 6.CsOH(Cesium hydroxide)99%,50wt%Aldrich
 7.甲醇
 8.蒸餾水

(二) 器材

括勺	解剖針
解剖顯微鏡	載玻片
X光燒射儀	熱融膠
元素分析	AB膠
過濾裝置	掃瞄器
電子秤	秤量紙
反應爐	量筒
乾燥箱	滴管
電腦	濾紙
鐵氟龍瓶	研鉢
不鏽鋼瓶	燒杯
微量滴管	鑷子
廣用試紙	相機
毛細管	紅外線光譜儀
粉末燒射儀	紫外線光譜儀

四、研究過程或方法

(一) 合成Co/C₄C₄²⁺/Bipy錯合物

- 1.取Co₂O₃ 0.0602g (≈0.25mmole)
 H₂SO₄ 0.1711g (≈1.5mmole)
 Bipy 0.1567g (≈1.0mmole)
 CsOH 0.3ml (50%)
 H₂O 8ml
- 2.將1.之藥品置入容量23ml的鐵氟龍瓶，以不鏽鋼瓶密封之

3. 將不鏽鋼罐放入反應爐中，自室溫加熱至200℃，停留4天後，以9℃/hr降溫至70℃。
4. 打開鋼罐，過濾晶體，以蒸餾水及甲醇清洗。
5. 得到橘黃色“香菇狀”的結晶（產量少）、紅色塊狀結晶以及灰色塊狀結晶。
6. 將橘黃色的結晶加熱後會變成橘紅色，將之冷卻後又會變回原來的顏色。
7. 因為橘黃色的單晶性質不良，為了得到更好的單晶，我們嘗試了不同的金屬反應物（如： $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）與改變二亞基胺，觀察在不同PH值時的反應產物。

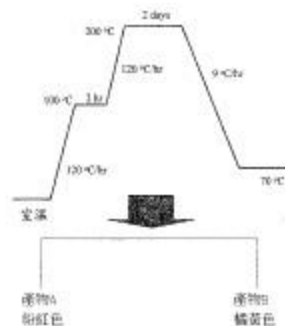
(二) 合成 $\text{Co}(\text{O}/\text{C}_4\text{O}_2/\text{phen})$ 錯合物→得到產物A與B

1. 最後我們得到較優良的橘黃色產物（產物B），以及在顯微鏡下觀察到針狀粉紅色的單晶（產物A）。

反應如下：

取 Co_3O_4 0.0552g ($\approx 0.25\text{mmole}$)
 H_2SQ 0.1743g ($\approx 1.5\text{mmole}$)
 Phen 0.2018g ($\approx 1.0\text{mmole}$)
 C_6OH 0.3ml (50%)
 H_2O 8ml

2. 反應過程同（一）2至4。
3. 許多橘黃色單晶聚集如香菇狀，在顯微鏡下以人工的方式將其挑出，共得到17.8mg的產物B。
4. 利用X-ray單晶繞射儀分析晶體A、B之分子構造。
5. 量測TGA、DSC、FTIR等光譜。
6. 送測變溫磁性。



五、結果

表一、晶體資料結構表

產物A：

Crystal system	MONOCLINIC
Space group	C2
Unit cell dimensions	a = 22.116 (4) Å alpha = 90 deg. b = 7.3418 (10) Å beta = 96.86 (3) deg. c = 9.821 (2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1562.4 (5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.660 Mg/m ³
Crystal size	0.28 × 0.38 × 0.38 mm
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0165

產物B：

Crystal system	TRICLINIC
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.918 (2) Å alpha = 93.32 (2) deg. b = 11.292 (2) Å beta = 101.21 (3) deg. c = 13.278 (4) Å gamma = 119.44 (2) deg.
Volume	1263.8 (7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.525 Mg/m ³
Crystal size	0.28 × 0.12 × 0.12 mm
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0405

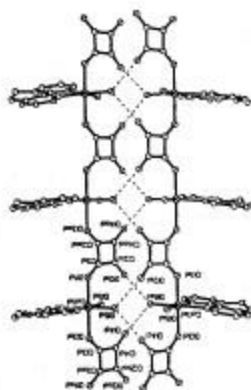


Fig. 2-1 A: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$



Fig. 2-2 B: $[\text{Co}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$

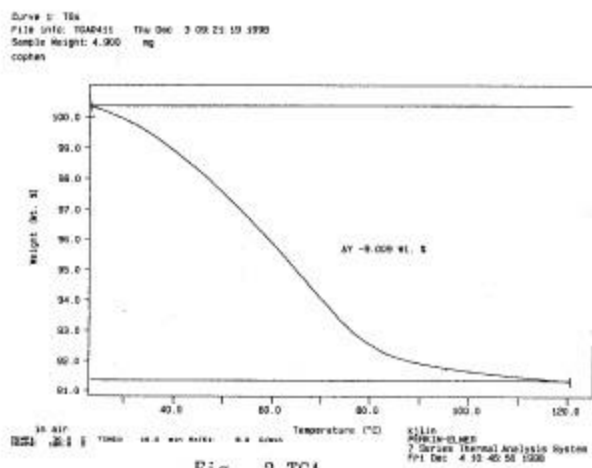


Fig . 3 TGA

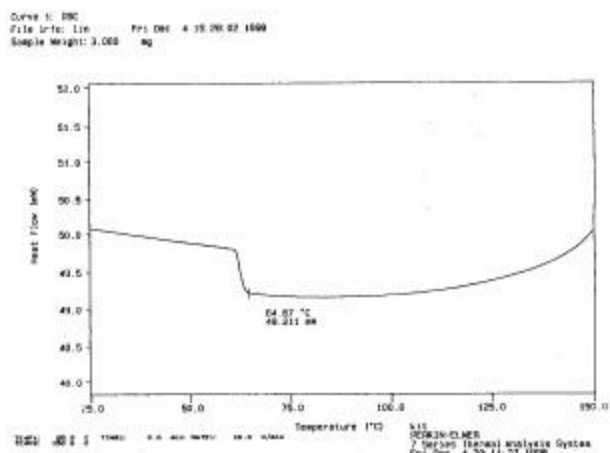


Fig . 4-1 DSC (升温)

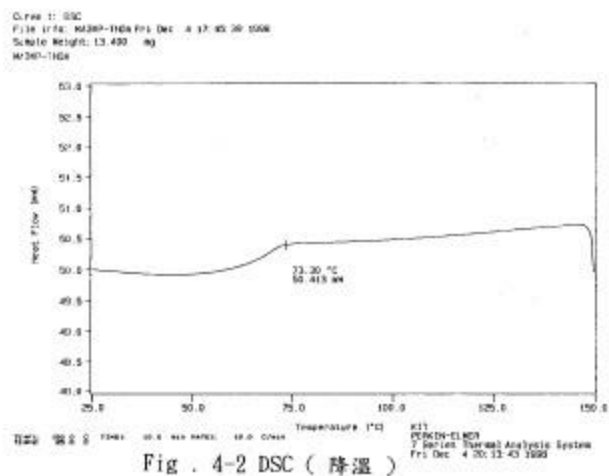


Fig . 4-2 DSC (降溫)

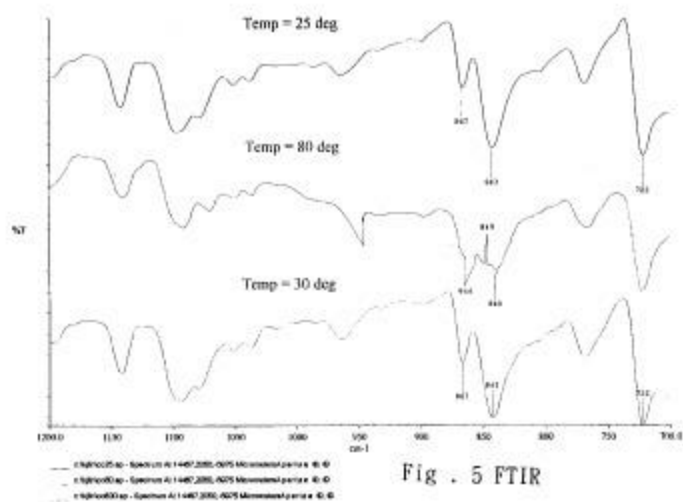


Fig . 5 FTIR

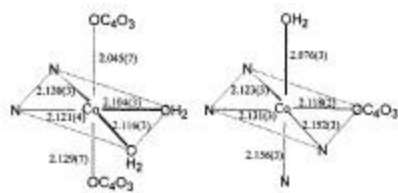


Fig. 8-1 產物A

Fig. 8-2 產物B

氫鍵

O5—H1a—O2

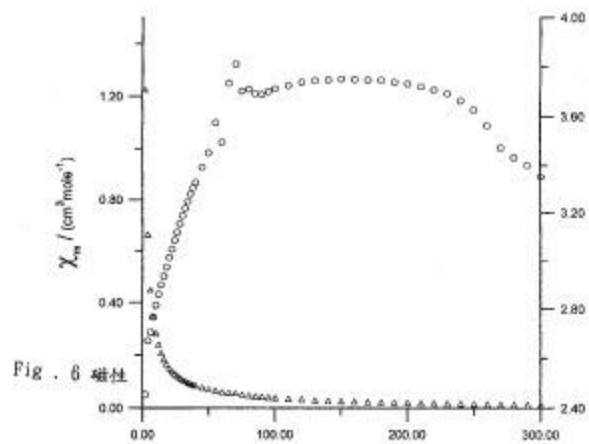
2.649

171.1

O5—H1b—O3

2.634

174.7



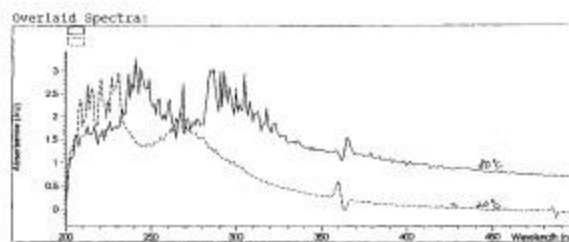


Fig. 15 UV

可能的機構

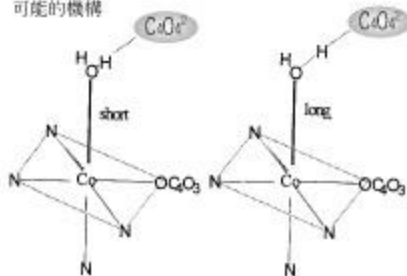
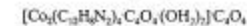


Fig. 9-1 常溫下

Fig. 9-2 高溫下



產物B機構圖示

六、討論及應用

由文獻資料我們歸納在固態方面造成顏色改變的因素約有三種：硫酸銅晶體，因結晶水與分子間鍵結的不同而產生色彩變化；金屬中，未成對電子高低自旋的可逆轉移也會造成顏色的不同；含氫鍵的分子中可逆的質子轉移現象亦是。產物B隨溫度改變具有可逆顏色轉換性質，我們亦根據此三因素加以探討。首先，晶體結構資料(Fig8-1,8-2)我們發現產物B中配位水分子鍵長($Co-OH_2$ 2.076(3)Å)比 Δ 的相對鍵長(2.108 (3) Å)短，另外，在分子堆積上呈現共向性氫鍵結構(Fig2-2)，推測此可逆顏色轉換中，氫鍵可能扮演著重要角色。因此我們分別量測了產物B的物理性質，如：TGA(Fig.3)、DSC(Fig.4)、定量單區域的變溫FTIR(Fig.5)與磁性(Fig.6)等數據。在室溫時， $Co^{2+}(d^7)$ 為高自旋狀態，意即不可能存在高低自旋可逆轉移的機構。TGA得到產物B在150°C時，結晶水重量減少約9.0%（推測約含6個結晶水），而降溫至室溫時，重量回到100%（無重量損失），此證明產物B有類似乾燥劑的性質，在溫度轉換中約有6個結晶水自由“進”“出”。並由DSC數據證明升溫過程在64.67°C時，有放出49.211mw

73.30℃時，有吸收50.413mw的可逆現象(Fig.10)。在定量區域(60Å×60Å)的FTIR實驗數據，我們很高興觀察到在顏色變換區域，即80℃時，配位水分子的搖動模式有紅移的現象，此即證明配位水分子所形成的氫鍵確實有受到擾動，進而發生所謂的質子轉移導致顏色改變的因子。用途：乾燥劑、溫度感應器。

七、結論

(一)產物B中6個結晶水分子能夠自由“進”“出”。

(二)可逆顏色改變配位水分子氫鍵的質子轉移扮演著重要角色，由FTIR我們確實的觀察到在溫度80℃時，配位水分子紅外線光譜的搖動模式受到擾動而有紅移現象，即為質子轉移所導致。

八、參考資料及其它

- 1.Lin, K.-J. and Lii, K.-H. Binuclear vanadium(III) squarates with layered and framework structures of $[V(OH)(C_4O_4)(H_2O)]_2$ and $[V(OH)(C_4O_4)]_2 \cdot 4H_2O$, *Angew. chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2076-2077C.
- 2.Reet 2,M.T.; Hoger, S and Harms, K. "Proton-transfer-dependent reversible phase changes in the 4,4'-bipyridium salt of squaric acid" *Angew. chem, Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 181-183.
- 3.Zambounis J.S.;Hao, Z.; Iqbal, A." Latent pigments activated by heat" *Science*, 1997, 388, 131.
- 4.Kahn, O.and Martinez, c. "Spin-transition polymers: from molecular materials toward memory device" *Science*, 1998, 279, 44-48.
- 5.Kanamoto, K, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2ed, 1969.

評語

此研究題目在研究分子間氫鍵。以Co離子，二亞基酸， $C_4O_4^{2-}$ 合成錯合物。以各種儀器來鑑定所合成錯合物的構造。發現了 $C_4O_4^{2-}$ 與 H_2O 之間有質子轉移現象，並造成顏色改變。是非常有趣的現象。具有學術的價值，值得繼續探討的題目。

