

多氫銅團簇

國立東華大學化學系 林謙如 廖健宏 劉鎮維

一、背景

在多氫金屬團簇的研究領域中已陸續揭露出美觀的分子結構和有趣的物理化學性質，特別是有關於儲存氫氣的相關應用。本研究核心著重於最小閉殼(closed-shell)球形陰離子—氫負離子配位基(hydride ligand)，發展方向為拓展迄今尚未被證實的氫化物配位模式及其新穎結構，及經由氫銅分子實體轉變為菱形的銅奈米粒子(CuNPs)。期盼結合氫氣釋出和電解催化二氧化碳還原反應的成果，提供給實驗學者和理論學者豐富的科學研究發展題材。過去三十年來，第十一族金屬(銅、銀和金)氫化物研究出現了突破性的進展，經由發現新的合成前驅物，更有效的科學鑑定方式(特指中子繞射技術)來闡明其結構中氫負離子的位置，確立更精細的理論而有所突破。知名的 Stryker 試劑(Stryker reagent)為一六聚物 $[\text{CuH}(\text{PPh}_3)]_6$ ，廣泛應用於含不飽和鍵之氫化還原催化反應，在近年浮出檯面的多氫銅簇化學領域中被視為一個跳板。有別於各種核數的團簇藉由膦、吡啶、和碳烯型配位基提高其穩定性，本實驗室主要使用二硫(碲)磷酸型的配位基來單離多氫銅團簇，我們發現以多硫族配位的團簇在空氣及水氣下特別的穩定，核數目範圍寬廣涵蓋 Cu_7 至 Cu_{32} 。本文描述首重多樣化的多氫銅團簇之新穎結構，尤其是針對新發現的氫配位模式；再者，中子繞射技術展示其必要證據來明確定出在金屬團簇中氫原子的位置；其三，透過銅氫化合物的還原，證明其獨特轉換不僅發生於高核團簇之間，甚至轉換成粒徑為數個奈米大小之特殊形狀銅奈米粒子；最後對於氫氣釋出與應用，有了實質上的科學數據來支持我們的論證。

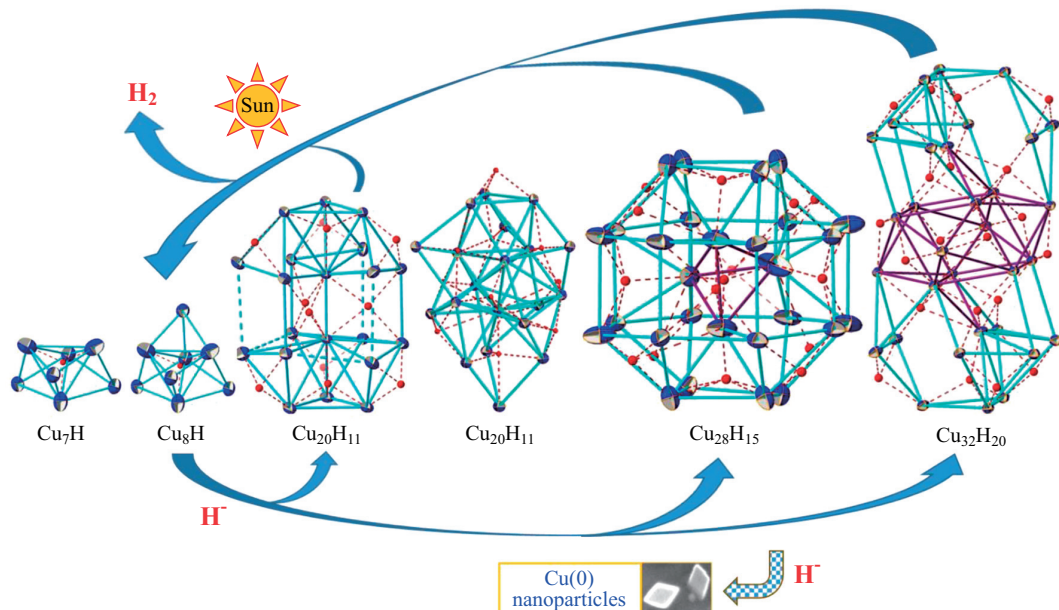
在 1844 年 Würtz 教授利用硫酸銅與次磷酸的還原反應得到 CuH (copper hydride) [1]，為文獻上第一個被報導的二元金屬氫化物。而氫化

銅的結構直到 1926 年才由 Müller 和 Bradley 教授所報導[2]，隨後由 Goedkoop 和 Andresen 教授用中子粉末繞射研究證實[3]。使用磷化氫和亞磷酸鹽型配位基(L)形成可溶性 LCuH 物質，更是研究銅氫化學這個領域的一大突破[4]。在 1971 年通過磷化氫型式的配位基所合成的銅氫簇 $[\text{CuH}(\text{PPh}_3)]_6$ 被報導出來，隨之被廣泛應用於催化還原反應[5]。近年來由本實驗團隊如雨後春筍般所開發在空氣中特別穩定的多氫銅團簇[6]，不只構型新穎、獨特且在氫氣儲存領域有著潛在應用性；另外奈米銅氫簇轉換為菱形銅奈米粒子的現象在分子與材料化學之間有著令人著迷的新發展。

二、多氫銅團簇的合成設計

基於好奇心驅使，想了解由氫負離子插入在以六個二硫族配位基穩定的八核銅立方體團簇中心是否可行，開啓了本實驗室對氫銅化學的基礎研究。實驗結果顯示插入的氫負離子沒有大到足以保持立方體框架的完整，由於強的銅氫鍵作用力，造成的四面收縮(tetrahedral contraction) [6a, 7]，取而代之是生成一個四蓋帽四面體(tetracapped tetrahedron)的八核銅骨架。骨架中心的氫(氘)負離子則是由 ^1H (^2H)核磁共振光譜儀所鑑定，隨後由單晶中子繞射實驗確認其中心的氫負離子是與四個銅配位形成一個四面體結構(Cu_4H , tetrahedral)核心。

隨著反應介質中氫負離子濃度增加，我們發現一個在空氣中穩定的多氫銅簇 $[\text{Cu}_{20}(\text{H})_{11}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_9]$ [8]。此結構為首例具 C_{3h} 對稱性，以雙銅(Cu_2)做為中心的同相雙三角台塔柱(Cu_{18} , elongated triangular orthobicupola)結構；分子中存在六個蓋帽型的氫負離子($\mu_3\text{-H}$)及五個在銅簇內部的氫負離子($\mu_4\text{-H}$)。雖然三配位角錐形的配位模式對氫負離子不是特別的新，但此結構同時含有四面體孔隙及近平面方形兩種四配位的氫



圖一 本研究團隊已經發表的多氫銅團簇及加入過量的還原劑形成特殊形狀的銅奈米粒子

負離子卻是絕無僅有。更重要的是在此之前，平面方形配位環境的氫負離子在金屬氫化物中從未被中子繞射技術所證實[9]。了解氫負離子於金屬簇內的相對位置及其配位環境將有助於科學界發展出更好的氫化反應催化劑。

三、配位基的置換反應

配位基置換的概念也被應用在合成新的銅氫化合物。通過 C_{3h} 對稱性的非掌性核心 $[\text{Cu}_{20}(\text{H})_{11}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_9]$ 進行配位基 $[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ 置換反應而合成出第一個內部具 C_3 對稱性的掌性多氫銅奈米簇 $[\text{Cu}_{20}(\text{H})_{11}\{\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_9]$ [10]，其結構中有一扭曲的實心截半立方體(cuboctahedron) Cu_{13} ，沿其 C_3 對稱軸有一個 Cu_6 拱頂(cupola)連接在一邊，以及單一銅原子鍵結在另一邊。氫負離子在這個新穎銅簇內，展現多元的配位模式，其中五配位具雙三角錐構形及五配位具四角錐構形的配位模式在金屬簇中首次被發現。對此結構所顯露出的掌性特徵，或許將來可以應用在不飽和烴的不對稱氫化加成反應。

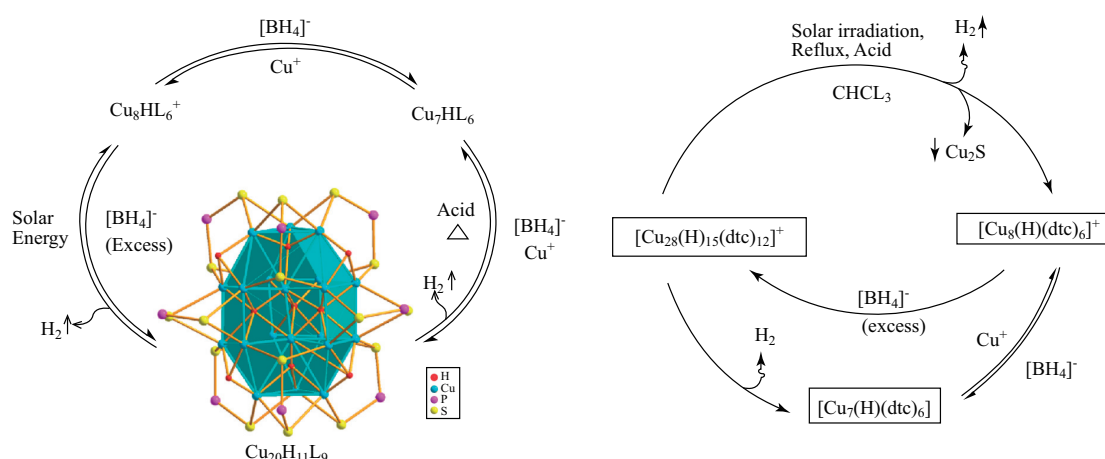
在銅氫化合物的合成中以二硫代氨基甲酸(dithiocarbamates)取代二硫磷酸配位基(dithiophosphates)，改變了配位基的螯合距離，因而生成一個美麗的同心圓分子結構。我們發現了第一個具小斜方截半立方體(rhombicuboctahedron)結

構的多氫銅化合物 $[\text{Cu}_{28}(\text{H})_{15}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Pr}_2)_{12}](\text{PF}_6)$ [11]。每一個銅氫奈米分子核心包含了一個在正中心的氫($\mu_4\text{-H}$)、八個在三角面外的氫($\mu_3\text{-H}$)、以及六個截面的氫($\mu_5\text{-H} \times 4 + \mu_6\text{-H} \times 2$)，這些氫負離子形成內外銅原子陣列之間的橋梁是前所未見的。此外， Cu_{24} 小斜方截半立方體骨架內包含了一個不規則的 Cu_4 四面體，且外部覆蓋 12 個二硫代氨基甲酸配位基中，包含 24 個硫原子陣列所構成的一個截角八面體(truncated octahedron)以同心圓的方式一層一層地包裹著。重要的是這個新穎銅氫奈米簇的合成方法與廣泛應用在製備金和銀奈米粒子的方法類似，顯現出氫負離子在還原反應中的功能性，以及在產物鑑定上出現了諸多未被證實的問題。此分子刊登於德國應用化學(*Angewandte Chemie International Edition*) 期刊時被選為當期封面影像故事。

於添加氫負離子以輔助奈米銅簇成長的這段旅程，繼續開花結果。我們單離出一個花生形狀的多氫銅簇 $[\text{Cu}_{32}(\text{H})_{20}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_{12}]$ (圖一)，其在溶液和固態的結構特徵透過多種技術來確立 (^1H , ^2H , ^{31}P NMR, 元素分析, 電灑式質譜儀, 單晶中子和 X 光繞射) [12]。 Cu_{32} 的分子結構顯示出一個扭曲的六蓋帽菱形(rhombohedron) Cu_{14} 被上下兩個巢狀三角台拱頂(triangular cupola, 2×9 個銅原子)夾在中間，而形成一個拉長的異

表一 氫氣釋放的實驗條件及結果

儲氫材料	方法	氫氣釋放當量數 (理論值)	氫氣釋放當量數 (實驗值)
Cu ₂₀ H ₁₁ L ₉	照太陽光	5.5 eq.	3 eq.
	加熱	5.5 eq.	3.7 eq.
	加入酸	11 eq.	8.9 eq.
[Cu ₂₈ H ₁₅ L ₁₂] ⁺	照太陽光	7.5 eq.	2.6 eq.
	加熱	7.5 eq.	4 eq.
	加入酸	15 eq.	13 eq.



圖二 (左)在各種條件下 Cu₂₀H₁₁L₉、[Cu₈HL₆]⁺和 Cu₇HL₆ 與釋放 H₂ 的相互轉化圖；(右)[Cu₂₈H₁₅L₁₂]⁺、[Cu₈HL₆]⁺和 Cu₇HL₆ 與釋放 H₂ 的相互轉化圖。

相雙三角台塔柱(elongated triangular gyrobicupola)多面體；此 Cu₃₂ 骨架由 12 個二硫磷酸配位基(dtp)和 20 個氫負離子所穩定。Cu₃₂ 的結構顯示與先前所報導的[Cu₂₀(H)₁₁{S₂P(OⁱPr)₂]₉]存在著有趣的關聯性，其共同相三角台塔柱結構被相似的配位基保護但是數量較少。此外，20 個氫的位置由高解析中子繞射技術所確認，是第一個在高核多氫銅簇結構表面及內部同時存在三配位、四配位及五配位環境的氫負離子。最後，Cu₃₂ 與過量的硼氫化合物反應產生獨特的菱形銅奈米粒子(圖一下)，證明金屬氫化物乃是利用還原反應製備奈米粒子過程中，非常重要的中間體。

四、氫氣釋放與應用

由於能源危機議題不斷產生加上環保意識抬頭，科學家已經積極的尋找替代能源，氫氣自然成爲首選，主要是因爲氫氣在燃燒的過程不會

產生二氧化碳，只會產生水，且可藉由簡單的氧化還原重新取得，但是在氫氣儲存的部分還是有實務上的困難。因此，在催化反應中經常扮演重要角色的金屬氫化物團簇(metal hydrides)，也成爲應用廣泛的一種新型儲氫材料。實驗上，我們將預先製備好的多氫銅團簇(Cu₂₀H₁₁L₉及[Cu₂₈H₁₅L₁₂]⁺)簡單地藉由照光(太陽能)、加熱及加酸的反應釋放出氫氣，利用氣相層析熱導偵測器(GC-TCD)來偵測及定量氫氣。如表一數據所顯示，與理論釋放量相比都有相當不錯的氫氣釋放效果。我們首先研究 Cu₂₀ 團簇釋放氫氣的反應條件(圖二左)，在溶劑中，化合物於太陽光的照射、溫和的加熱條件下(60°C)或是在弱酸(或強酸)的存在時，都顯示出氫氣釋放的有趣現象。我們另外發現 Cu₂₈(圖二右)與前者類似具有可再現的氫氣產生循環。此外 Cu₃₂H₂₀ 也能夠與 Cu₂₈H₁₅ 有一樣的釋放氫氣模式。

五、結論

我們的研究團隊致力於多氫銅金屬簇的化學，過去數年中取得了令人振奮的結果。我們使用二硫(碲)磷酸配位基以穩定 Cu₇、Cu₈、Cu₂₀、Cu₂₈ 和 Cu₃₂ 等多種核數目的多氫銅團簇，拓展了這項研究的領域範圍，搭配中子繞射實驗明確證實了其分子結構中氫負離子的相對位置及其配位模式，另外在溫和的反應條件下釋放氫氣這項性質，對儲氫材料的開發提供了一個新選項。Cu₃₂ 繼續被硼氫化物還原轉換成銅奈米粒子的過程中，仍存在許多尚未被發現的銅氫化合物，極有可能是使用化學還原方法製備銅奈米粒子的關鍵中間產物。此外多氫銅團簇已被證實在電催化還原二氧化碳成爲甲酸過程中扮演非常重要的催化劑角色[13]。

我們期許以此建立一個框架來開發銅氫簇化學及在奈米尺度材料化學之間的橋樑。隨著中子繞射技術的進步，期望在不久的將來能夠對更複雜的金屬氫化物進行結構鑑定及應用[14]。

參考文獻

- [1] (a) A. Wurtz, *Ann. Chim. Phys.* **11**, 250 (1844); (b) V. I. Mikheeva and N. N. Mal'tseva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **6**, 1 (1961); (c) V. I. Mikheeva, Office of Technical Services, Department of Commerce, Washington, D.C., 128 (1962); (d) B. H. Lipshutz, N. Ed. Krause, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 167 (2002).
- [2] H. Müller and A. J. Bradley, *J. Chem. Soc.* **129**, 1669 (1926).
- [3] J. A. Goedkoop and A. F. Andresen, *Acta Crystallogr.* **8**, 118 (1955).
- [4] (a) J. A. Dilts, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4088 (1969); (b) J. A. Dilts, and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5769 (1968).
- [5] (a) M. R. Churchill, S. A. Bezman, J. A. Osborn and J. Wormald. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2063 (1971); (b) C. Deutsch, N. Krause, B. H. Lipshutz, *Chem. Rev.* **108**, 2916 (2008).
- [6] (a) C. W. Liu, B. Sarkar, Y.-J. Huang, P.-K. Liao, J.-C. Wang, J.-Y. Saillard and S. Kahl, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11222 (2009); (b) P.-K. Liao, K.-G. Liu, C.-S. Fang, C. W. Liu, J. P. Jr. Fackler, Y.-Y. Wu, *Inorg. Chem.* **50**, 8410 (2011); P.-K. Liao, C.-S. Fang, A.-J. Edwards, S. Kahlal, J.-Y. Saillard and C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **51**, 6577 (2012); (c) C. Latouche, S. Kahlal, Y.-R. Lin, J.-H. Liao, E. Furet, C. W. Liu and J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **52**, 13253 (2013); (d) R. S. Dhayal, J.-H. Liao, H.-N. Hou, R. Ervilita, P.-K. Liao and C. W. Liu, *Dalton Trans.* **44**, 5898 (2015); (e) C. Latouche, S. Kahlal, E. Furet, P.-K. Liao, Y.-R. Lin, C.-S. Fang, J. Cuny, C. W. Liu and J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **52**, 7752 (2013).
- [7] P.-K. Liao, B. Sarkar, H.-W. Chang, J.-C. Wang and C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **48**, 4089 (2009)
- [8] R. S. Dhayal, J.-H. Liao, Y.-R. Lin, P.-K. Liao, S. Kahlal, J.-Y. Saillard and C. W. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4704 (2013).
- [9] J.-H. Liao, R. S. Dhayal, X. Wang, S. Kahlal, J.-Y. Saillard and C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **53**, 11140 (2014).
- [10] R. S. Dhayal, J.-H. Liao, X. Wang, Y.-C. Liu, M.-H. Chiang, S. Kahlal, J.-Y. Saillard and C. W. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 13604 (2015).
- [11] A. J. Edwards, R. S. Dhayal, P.-K. Liao, J.-H. Liao, M.-H. Chiang, R. O. Piltz, S. Kahlal, J.-Y. Saillard and C. W. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 7214 (2014).
- [12] R. S. Dhayal, J.-H. Liao, S. Kahlal, X. Wang, Y.-C. Liu, M.-H. Chiang, Werner, E van Zyl, J.-Y. Saillard and C. W. Liu, *Chem. Eur. J.* **21**, 8369 (2015).
- [13] Q. Tang, Y. Lee, D.-Y. Li, W. Choi, C. W. Liu, D. Lee and D.-E. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* DOI:10.1021/jacs.7b05591.
- [14] R. S. Dhayal, Werner, E van Zyl and C. W. Liu, *Acc. Chem. Res.* **49**, 86 (2016).