

X光吸收光譜在含一氧化氮之鐵硫化合物 電子結構鑑定上的應用

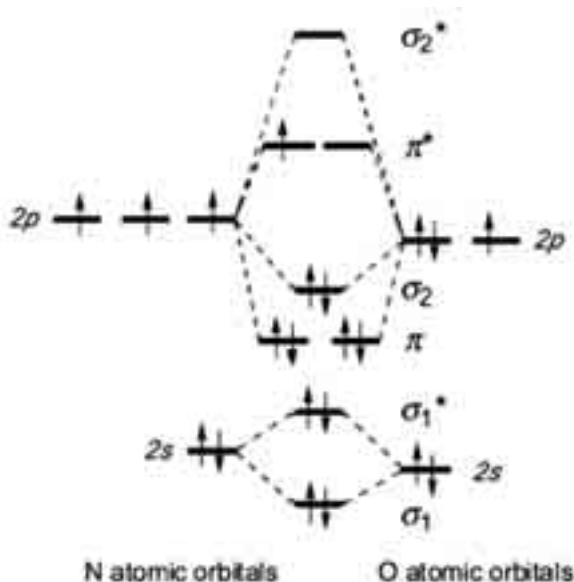
一氧化氮為大家熟知的分子，它與生物體裡面許多化學反應息息相關。在仿生錯合物領域，化學家以合成含有一氧化氮的鐵硫化合物為起點，藉由研究其結構的特性，更進一步推測一氧化氮在生物體裡的反應機制。以一氧化氮為配基時它可以 NO^+ 、 NO 或 NO^- 之形式存在而影響金屬離子之電子結構。此外某些含硫的配基，也有容易自身氧化還原的特性。本文將以X光吸收光譜探測一個含NO及容易自身氧化還原配基的鐵硫的錯合物中金屬離子與配基的電子結構。

王澤元、許益瑞、王瑜（台灣大學化學系）
謝忠宏、李建明、廖文峰（清華大學化學系）
陳錦明、李志甫、張凌雲（NSRRC研究組）

前言

一氧化氮， NO (nitric oxide)，是一種簡單，又豐富多變的分子。長久以來一直被視為是一種有毒的、刺激性的氣體，以及汽機車燃燒不完全之排放物。一直到1980年代才發現一氧化氮為生理上一種非常重要的調節器 (regulator) [1]。直至今日，其特殊的生理作用及其在配位化學所扮演之角色仍未完全清楚。

一氧化氮分子本身為一穩定之自由基，其分子軌域如圖一所示[2]，一個未鍵結電子填入反鍵結之 π^* 分子軌域。



圖一 NO 的分子軌域

由此可以得知此分子容易失去一個電子被氧化成 NO^+ ，由於失去一個填在反鍵結軌域的電子使得鍵序 (bond order) 上升，反之也有機會被還原得到一個電子形成 NO^- 而使得鍵序下降。以電子組態來分析，

NO^+ 與 CO 或 CN^- 為等電子數 (isoelectronic) 分子， NO^- 與 O_2 為等電子數且同時也具有三重基態 (triplet state)，這些價電子數目多寡以及多重基態之間的關聯性使得這類的生化相關錯合物在生理作用上有著特殊的相關性。一氧化氮氣體分子的鍵長約為 1.154 \AA ， NO 雙鍵約 1.28 \AA 而 NO^+ 三鍵約為 1.06 \AA 。由分子軌域圖一所示，一氧化氮分子鍵序約為2.5，所以其鍵長合理的被認為介於雙鍵以及三鍵之間。從紅外線光譜分析可以得到其NO振動能量從 $2377 \text{ cm}^{-1}(\text{NO}^+)$ 到 $1875 \text{ cm}^{-1}(\text{NO}\cdot)$ 到 $1470 \text{ cm}^{-1}(\text{NO}^-)$ [3]，充分反映了其對於鍵序 (鍵能) 以及鍵長的連續變化。從電子自旋共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 分析得知中性一氧化氮分子約有60%的電子自旋密度 (spin density) 是集中在氮原子上[4]。

金屬與NO分子鍵結

一般情況下，一氧化氮分子與金屬形成M-N-O形式的鍵結。在仿生物系統 (bio-mimic system) 中M-N-O鍵角約介於直線型 (接近 180°) 到 120° 之間。早期的有機金屬分析是以18-電子律以及紅外線光譜[5]鑑定來區分不同形式的鍵結如直線型或是彎曲型再配合整體結構分析 (鍵長與鍵角等) 來決定其氧化態。經過多年的研究發現此作法並不完全適用，因為金屬與一氧化氮間 (M-NO) 極強的共價性鍵結形式。因此，若只以紅外線光譜 ν_{NO} 的能量位置來與M-N-O鍵角相對應並非完全正確。這種共價性可以由分子軌域圖來解釋，當NO鍵結至金屬上時，氮原子的 σ 軌域先提供電子密度至金屬，然後金屬藉由M-L的 π 鍵反贈予 (back donating) 給NO的 π^* 軌域 (如圖二)。



圖二 M-NO的氮原子上的 σ 軌域鍵結形式中金屬以d軌域back donating給NO的 π^* 軌域^[2]

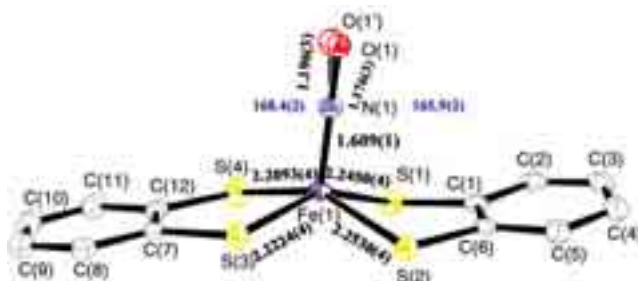
此種鍵結極像金屬及一氧化碳 (M-CO) 的鍵結模型，和一氧化碳一樣皆為良好的電子受體 (acceptor)，因此M-NO鍵結通常很強因而相對上使得MN-O鍵結較弱。綜合以上討論可以得知由於金屬以及一氧化氮間特殊的鍵結形式，使得如何確定金屬本身和一氧化氮之形式氧化態 (formal oxidation state) 以及自旋電子密度之分佈，變的棘手。因此，Enemark以及Feltham^[6]提出一種單一表示法 $\{M(NO)_x\}^n$ ，n代表金屬d軌域以及 π^* (NO) 軌域的電子數目總和。儘管這樣的表示法可以滿足我們對於無法決定氧化態的困境，但對於生化系統的特殊行為如電子傳遞、調控機制等等仍需進一步探討金屬及NO鍵結間的電荷分佈細節，尤其是微觀電子結構以及巨觀磁性現象等。

未鍵結之自由NO分子振動頻率 ν_{NO} 為 1870 cm^{-1} ，鍵結到金屬上後此振動模式 ν_{NO} 會隨著不同的鍵結形式而改變，主要是受到其他配位基、電子組態、以及分子本身結構的影響^[7]。一般來說，直線型M-N-O鍵結NO分子振動頻率 ν_{NO} 約在 $1950\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 之間，彎曲形NO分子振動頻率 ν_{NO} 約在 $1720\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 之間，NO分子以橋基形式鍵結至不只一個金屬時則分佈在 1650 與 1300 cm^{-1} 之間^[2]。以上三種鍵結形式所得到的NO振動光譜區域多所重疊，因此想要以 ν_{NO} 來精確預測M-N-O鍵角實為緣木求魚。

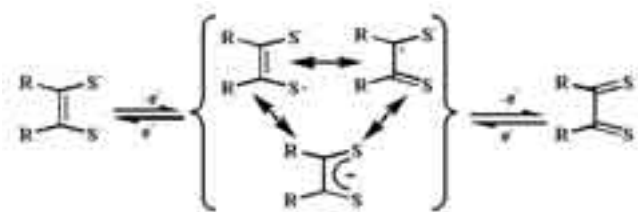
無機化學家藉由合成仿生錯合物來試圖瞭解目標生化分子的局部結構以及其電子結構以期解開其生化催化作用的秘密。在本文中我們研究的是非血基質鐵 (non-heme iron) 一氧化氮金屬錯合物。NO分子通常喜歡與二價鐵離子鍵結形成 $\{M(NO)\}^7$ 化合物。不可避免的，在這種電子組態 $\{M(NO)\}^7$ 下是具有順磁性 (paramagnetic) 的物種。其自旋基態有可能為 $S=1/2$ 或是 $S=3/2$ ^[2]。

含一氧化氮之鐵硫錯合物

以 $[(NO)Fe(S, S-C_6H_4)_2][PPN]$ 為例，其陰離子部分的結構如圖三所示。此類含硫配位基最大特色為其本身可有如圖四之結構共振形式：



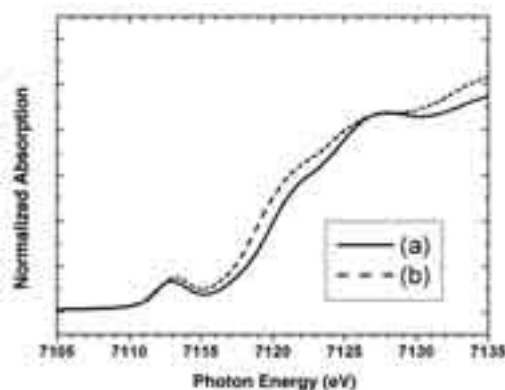
圖三 $[(NO)Fe(S, S-C_6H_4)_2]^{-1}$ 的X光單晶繞射所得結構。在晶體中，鄰近Fe之鍵長，鍵角均標示與圖中，O原子在兩不同位置 (O(1)及O(1')) 各佔50%比例。



圖四 $S_2C_2R_2$ 的共振形式

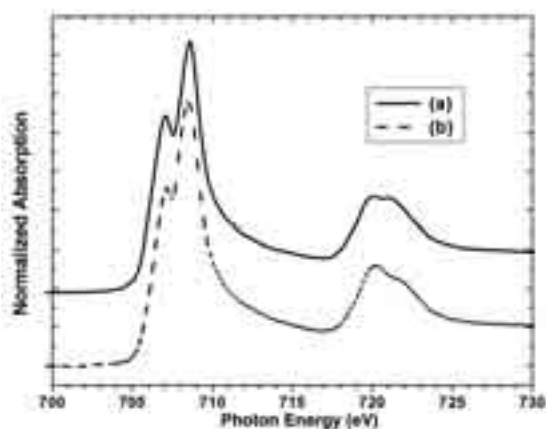
1960年代Gray, Schrauzer, 以及Holm等人闡述了dithiolene分子獨特的性質^[8]；帶負二價的 $Ni(S_2C_2R_2)_2^{-2}$ 以及電中性的 $Ni(S_2C_2R_2)_2^0$ 分子間可逆的兩個單電子電化學關係。在這種情況之下，通常不易定出其中金屬原子的價數。這種特殊的配位基稱為non-innocent配位基。以中性的 $Ni(S_2C_2R_2)_2^0$ 分子為例，配位基可以表示為中性的dithioketones或是dianionic dithiolates。中心金屬的形式電荷為0, +2, 以及+4價。McCleverty^[9]在其研究論文中提到，這類具有non-innocent性質的分子不止其配位基具氧化還原性質，其整個分子可以被描述為：配位基的分子軌域與中心金屬軌域之間有極強的混合 (mixing) 使得我們很難去決定個別金屬以及配位基的氧化態。

以下我們將以X光吸收光譜來探討化合物 (a) $[PPN]_1[(NO)Fe(S, S-C_6H_4)_2]$ 及其還原態化合物 (b) $[PPN]_2[(NO)Fe(S, S-C_6H_4)_2]$ ，並且 (b) 為 $S = 1/2$ 。如圖五及六所示，為Fe K-edge 及 $L_{3,2}$ -edge 吸收光譜。



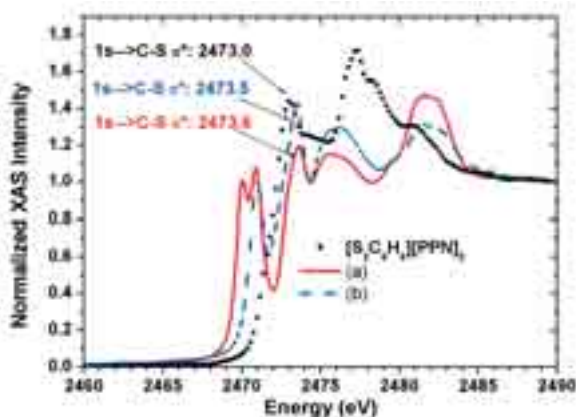
圖五 Fe K-edge 近吸收邊緣之吸收光譜

在圖五中，化合物 (a) 與 (b) 的吸收前緣的吸收峰的位置分別為 7113.25 eV 與 7113.0 eV，而圖六中， $L_{3,2}$ -edge 最大吸收峰的位置分別為 708.5 eV 與 708.6 eV。從這些數值顯示，金屬 Fe 的價數在此兩化合物中並無變化。由於化合物 (b) 是化合物 (a) 還原而得，兩者具有相同的陰離子結構 $[(NO)Fe(S, S-C_6H_4)_2]^{z-}$ ($z = -1, -2$)，唯一的差別只在 (b) 的陰離子比 (a) 多一個電子。既然金屬 K-edge 及 $L_{3,2}$ -edge 的吸收光譜顯示兩者的金屬氧化態應該相同，那表示含硫的配位基或一氧化氮的價數應該要有所改變。



圖六 Fe $L_{3,2}$ -edge 吸收光譜

圖七所示，為化合物 (a)，(b) 及不含金屬的配位基 $[(S, S-C_6H_4)_2] [PPN]_2$ 的硫的吸收光譜。



圖七 S K-edge 吸收光譜

由圖七可知，在 2472 eV 之後的第一個最大吸收峰主要是 S 原子的 1s 軌域到 S 原子的 3p 軌域的躍遷，由於 S 原子的 3p 軌域會與 C 原子的 2p 軌域形成 C-S 的 π 域或反鍵結的 π^* 軌域，以 $1s \rightarrow C-S(\pi^*)$ 表示。在 2472 eV 之前的吸收前緣的吸收峰主要是來自於過渡金屬與硫鍵結所造成的，此躍遷主要源於 S 原子的 1s 軌域到未填滿的 S 原子的 3p 軌域。由於 S 原子的 3p 軌域與 Fe 的

3d 軌域混合，形成 Fe-S 鍵結，因此計算此吸收峰的面積，將可估算 Fe-S 鍵結的共價性 (covalency) 程度。根據 Szilagy 等人^[10]的公式未填滿的軌域 (φ^*) 與金屬的 3d 軌域及硫 3p 軌域有如下關係式：

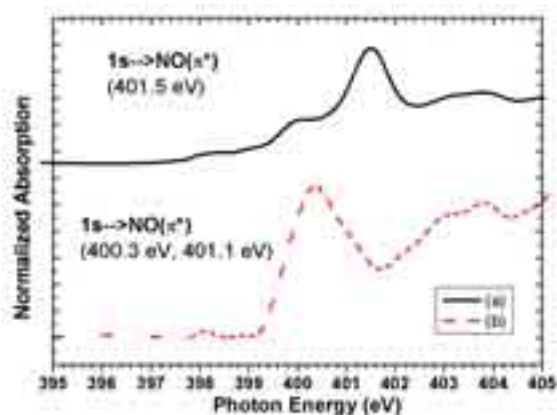
$$\varphi^* = (1 - \alpha^2)^{1/2} | \text{metal } 3d \rangle - \alpha | S \ 3p \rangle$$

其中係數 α^2 指在此未填滿的軌域中，配基的貢獻，也代表配基中 S 原子與金屬的共價性。化合物 (a) 與 (b) 配適 (curve fitting) 結果如表二：

表二 化合物 (a)(b) 的吸收前緣的吸收峰位置 (E, eV)，強度 (D_0) 及共價性 (α^2)。

	E	D_0	α^2
(b)	2470.9	1.10	0.63
(a)	2470.0	0.96	0.55
(a)	2470.9	0.97	0.55

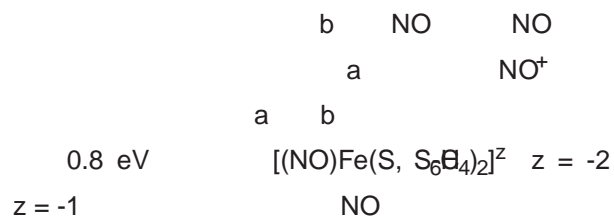
由表中得知，不論化合物 (a) 或 (b) 的 Fe-S 鍵結，其硫原子的貢獻都超過 50%，顯示與一般的金屬氧化物的離子鍵相當不同。此外，從吸收前緣的吸收峰位置 (2470.9 eV)，以及硫的 $1s \rightarrow C-S(\pi^*)$ 的吸收峰位置，也顯示： $[(NO)Fe(S, S-C_6H_4)_2]^{z-}$ 雖然 $z = -2$ 比 $z = -1$ 多了一個電子，但是從硫的吸收光譜的吸收峰位置，並無發現重大的變化。



圖八 N K-edge 近吸收前緣的吸收峰譜圖

再來看 N K-edge 的光譜，如圖八所示。對於化合物 (a) 而言，N 原子的 1s 到 NO 的 π^* 的躍遷吸收峰位置在 401.5 eV，半高寬約為 0.8 eV，而化合物 (b) 躍遷吸收峰位置約為 400.3 eV，半高寬約為 1.6 eV。若經由曲線配適所得兩吸收峰位置則為：400.3 eV 與 401.1 eV。若將此結果與利用過渡態 (transition state) 理論計算所得結果相比較，理論計算所得的單純 NO 分子的吸收峰位置為 398.96 eV 與 399.66 eV (有兩個躍遷吸收峰乃因 NO 的最高填滿軌域只有一個電子)，而 NO^+ 則為 402.05 eV。由於理論計算值並未考慮到

Fe NO



結論

X
 L_{2,3} - edge S K-edge N K-edge
 [(NO)Fe(S₆S₄)₂]^z z = -2 z = -1
 NO

Fe K-,

參考文獻

[1] D. E. Koshland, *Science* **258**, 1861 (1992).
 [2] D. Teillet-Billy, F. Fiquet-Fayard, J. *Phys. Chem.* **81**, L111 (1977).
 [3] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **84**, 403 (2004).
 [4] M. W. Wong et al., *Chem. Phys.* **91**, 2971 (1989).
 [5] B. F. G. Johnson and J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **7**, 277 (1966).
 [6] J. H. Enemark and R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **13**, 339 (1974).
 [7] T. W. Hayton, P. Legzdins, and W. B. Sharp, *Chem. Rev.* **102**, 935 (2002).
 [8] B. S. Lina et al., *Inorg. Chem.* **40**, 4257 (2001).
 [9] J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **10**, 49 (1968).
 [10] R. K. Szilagy et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9158 (2003).

同步輻射相關國際會議

Jan. 17 - 18, 2005, San Francisco, USA
 Protein Crystallography in Drug
 Discovery
www.selectbiosciences.com/conferences/proteincrystallography

Jan. 27 - 28, 2005, SPring-8, Japan
 RIKEN Structural Biology Symposium X
 at SPring-8
www.harima.riken.go.jp

Feb. 12 - 16, 2005, Long Beach, USA
 Biophysical Society 49th Annual
 Meeting
www.biophysics.org/meetings/annmtg

Feb. 21 - 24, 2005, Barcelona, Spain
 PXRD-4: The Pharmaceutical Powder
 X-ray Diffraction Symposium
www.icdd.com/ppxrd

Mar. 7 - 9, 2005, Grindelwald, Switzerland
 13th European Molecular Beam Epitaxy
 Workshop
euombe13.web.psi.ch

Mar. 13 - 17, 2005, San Diego, USA
 229th American Chemistry Society
 National Meeting
www.chemistry.org/portal/a/c/s/1/acsdisplay.html?DOC=meetings\sandiego2005\sa05_index.html

Mar. 28 - Apr. 1, 2005, San Francisco, USA
 2005 Materials Research Society Spring
 Meeting
www.mrs.org/meetings/spring2005

Apr. 3 - 7, 2005, Adelaide, Australia
 8th Int'l Conf. on the Biogeochemistry of

Trace Elements (ICOBTE)
www.clw.csiro.au/conferences/8thicobte

May 16 - 21, 2005, Blois, France
 Int'l Conference on Elastic and
 Diffractive Scattering
 Ipnhe-
theorie.in2p3.fr/EDS05Accueil.html

May 28 - Jun. 2, 2005, Orlando, USA
 American Crystallographic Association
 2005 Meeting
www.hwi.buffalo.edu/ACA

May 31 - Jun. 03, 2005, Strasbourg, France
 Symposium on "Synchrotron Radiation
 and Materials Science"
www.esrf.fr/NewsAndEvents/Events/Symposium81-05-05

Jun. 19 - 24, 2005, Beaune, France
 4th New Developments In
 Photodetection - Beaune 2005
beaune.in2p3.fr

Jul. 11 - 15, 2005, Bern, Switzerland
 13th General Meeting of the European
 Physical Society
www.eps13.org

Jul. 26 - 30, 2005, Himeji, Japan
 The 8th Int'l Conference on X-ray
 Microscopy
xrm2005.spring8.or.jp

Aug. 27 - Sep. 1, 2005, Montpellier, France
 5th European Congress on Biophysics
 (EBSA)
www.iupab.org/Montpel.html

Oct. 10 - 15, 2005, Geneva, Switzerland
 10th Int'l Conference on Accelerator and
 Large Experimental Physics Control
 Systems
icalepcs2005.web.cern.ch/lcalepcs2005

Oct. 10 - 15, 2005, Tashkent, Uzbekistan
 NATO Advanced Research Workshop On
 High And Intermediate Energy Heavy
 Ion Collisions
www.hiehic05.uzsci.net

Oct. 23 - 29, 2005, El Conquistador
 Resort, Puerto Rico
 2005 IEEE Nuclear Science Symposium
 And Medical Imaging Conference
www.nss-mic.org

Dec. 14 - 18, 2005, Coral Gables and Key
 Biscayne, Florida
 Topical Conference On Elementary
 Particle Physics And Cosmology
server.physics.miami.edu/~cgc/Miami2005.html

