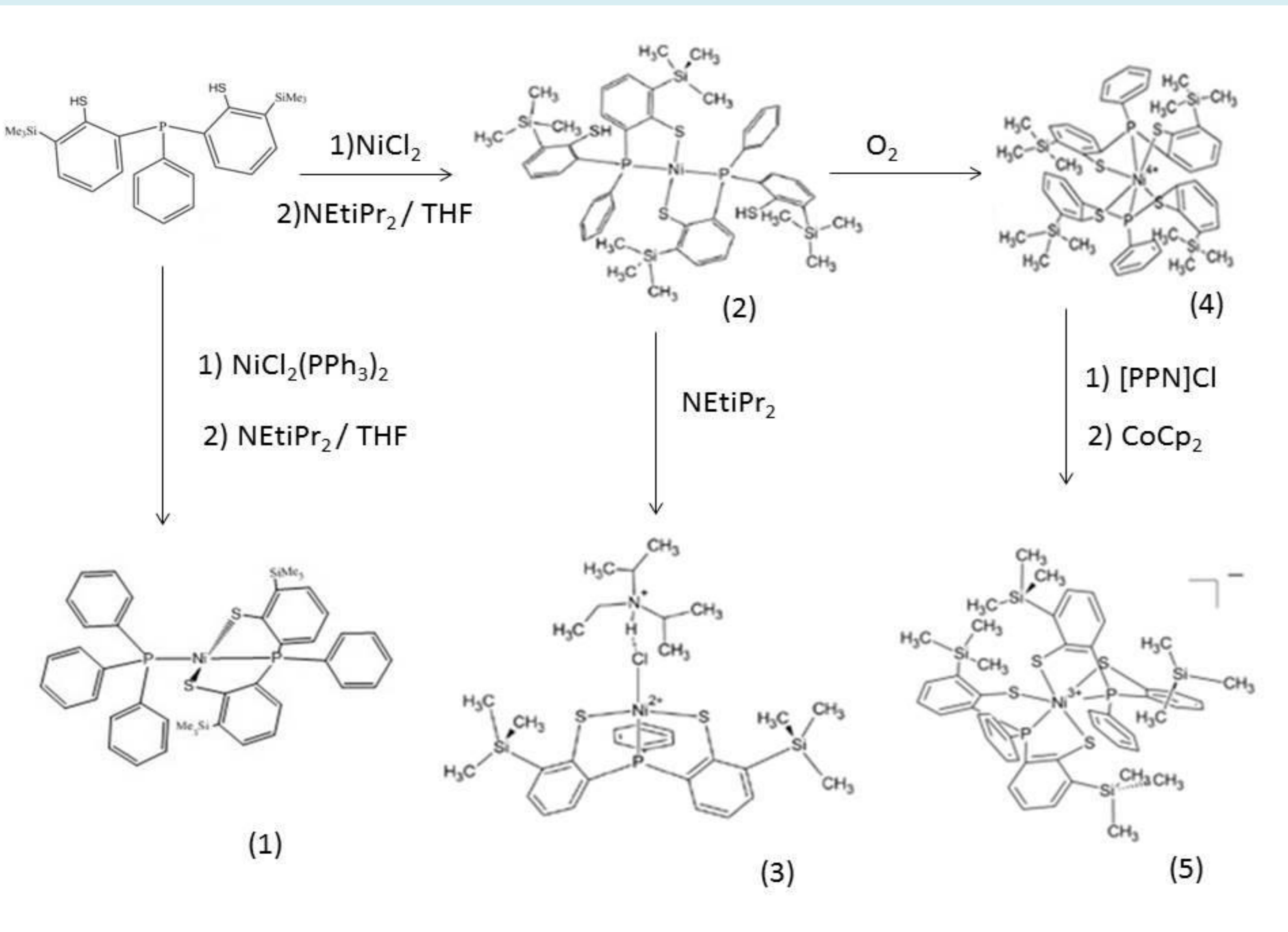


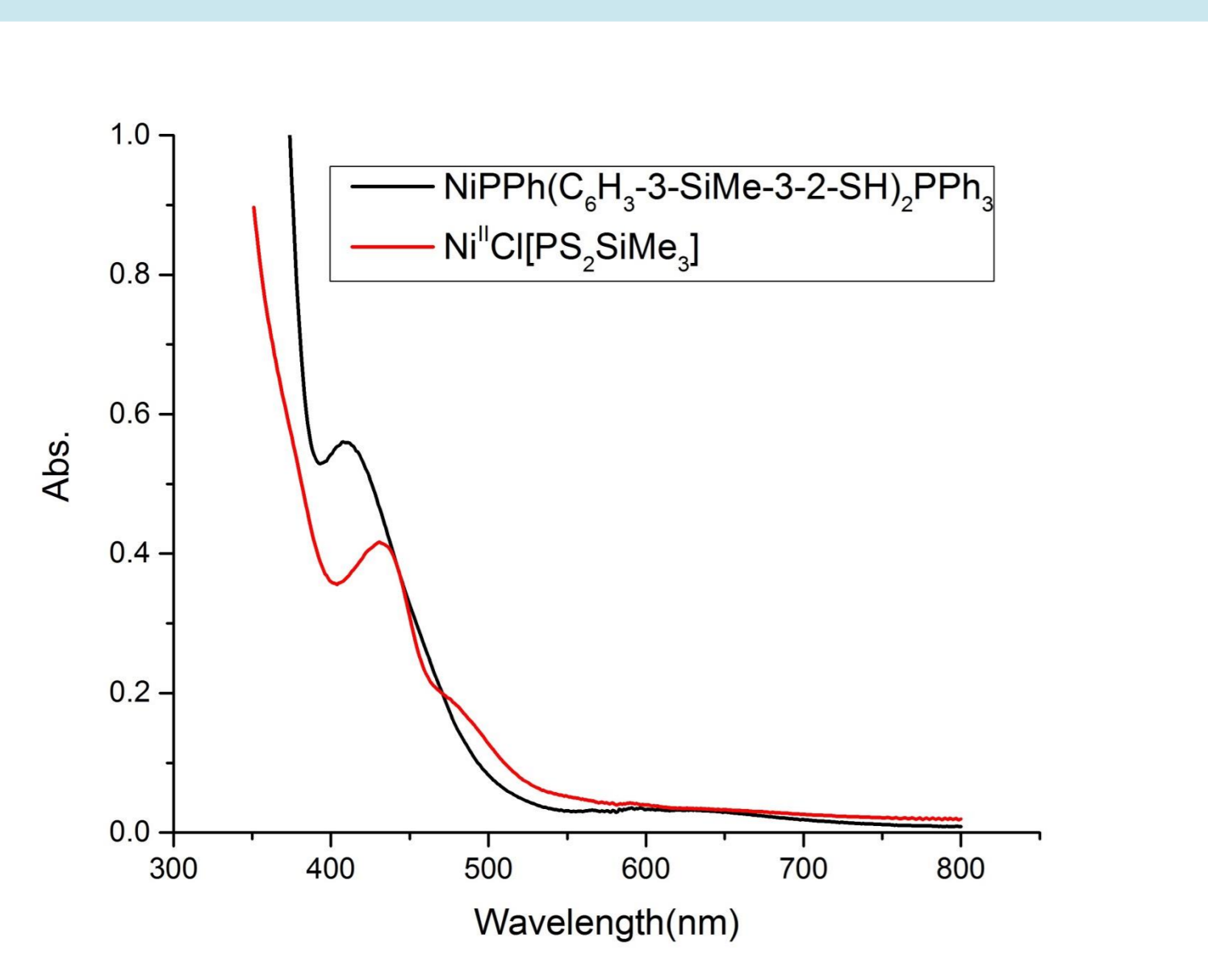
# 含硫磷配位之鎳(II)、鎳(III)及鎳(IV)化合物合成、鑑定和反應性探討

## 摘要:

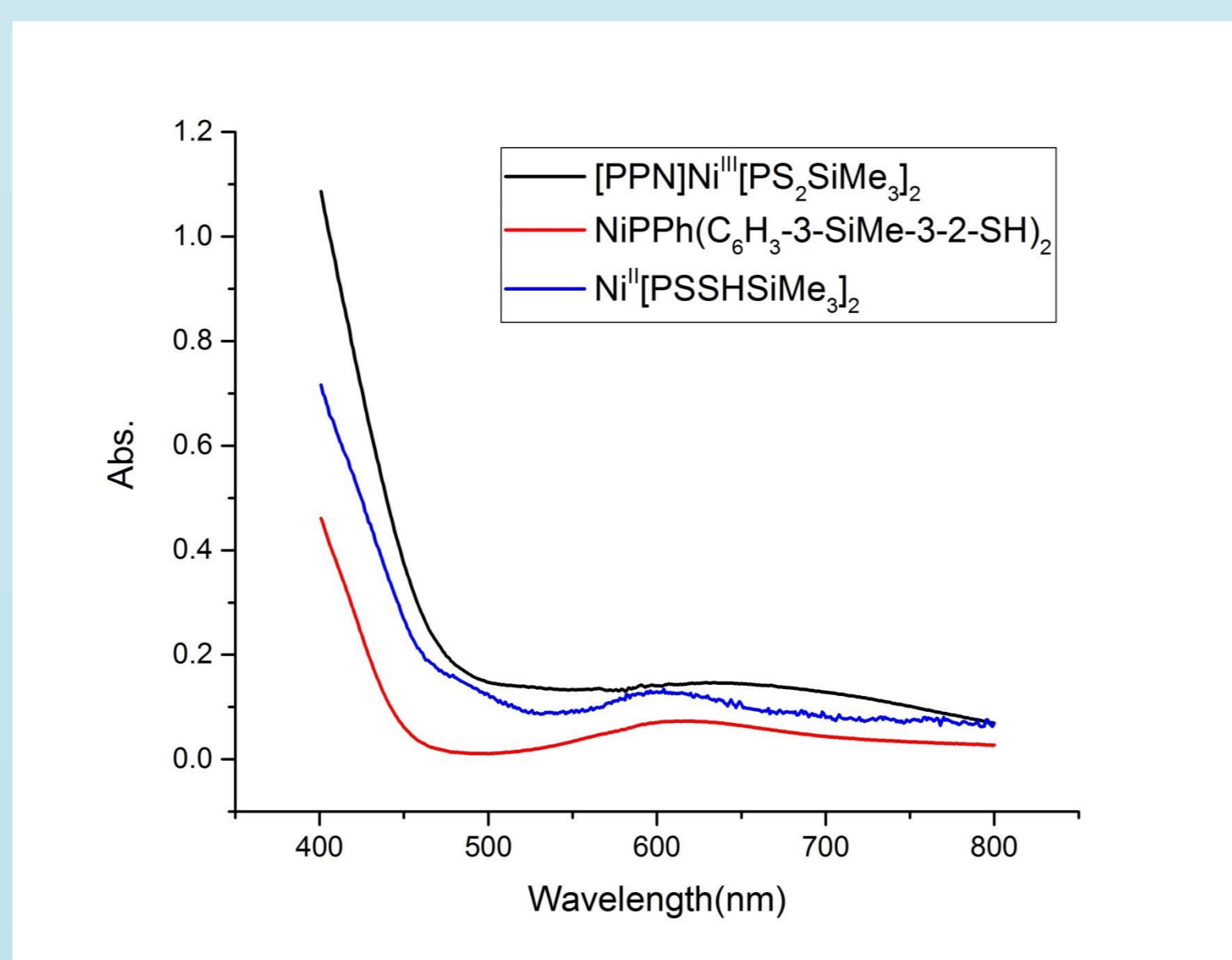
我們的實驗都在氮氣環境下進行，目的為合成出以鎳為中心金屬而配位環境不同的化合物，並以光譜方式檢測結構特性，從過去文獻可得知(1)及(3)化合物，有可能做為催化交叉偶合反應，以及從循環伏安法中發現(4)化合物，具有氧化還原能力，去探討其產氫的可能。



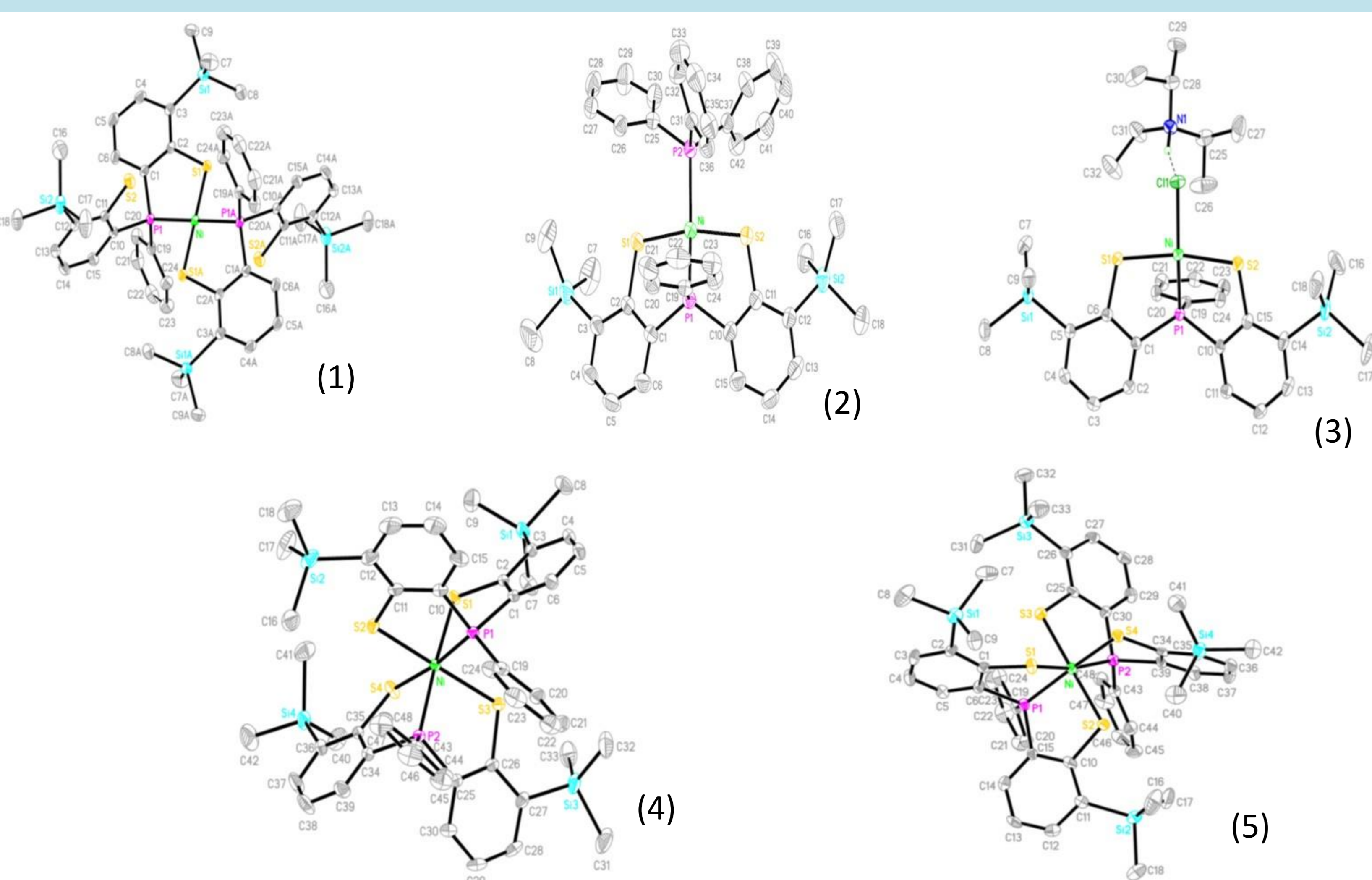
Scheme



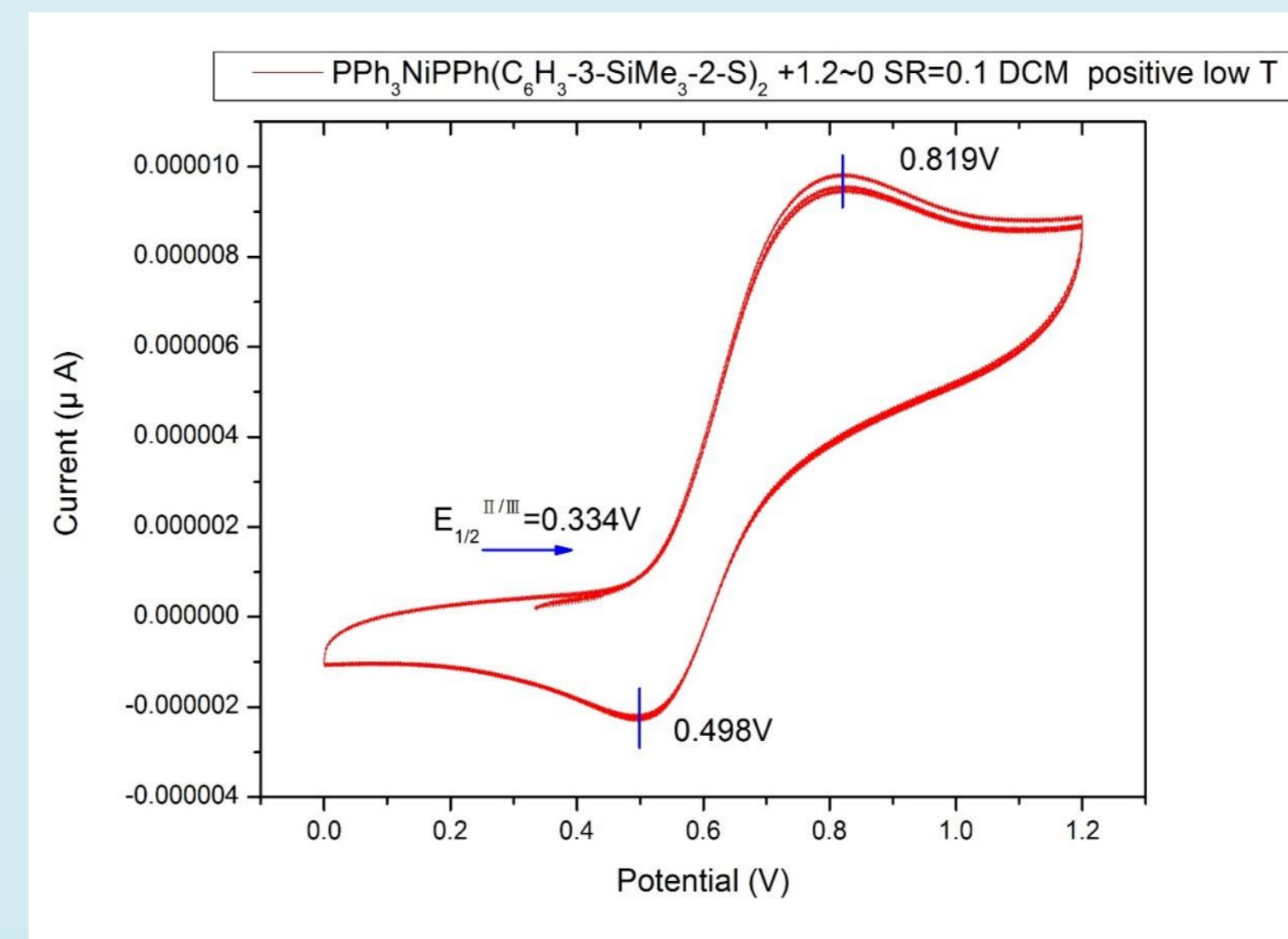
圖(一) NiPPh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3-SiMe<sub>3</sub>-2-SH)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>在410和626 nm  
Ni<sup>II</sup>Cl[PS<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>在434和487nm  
UV-Visible光譜圖



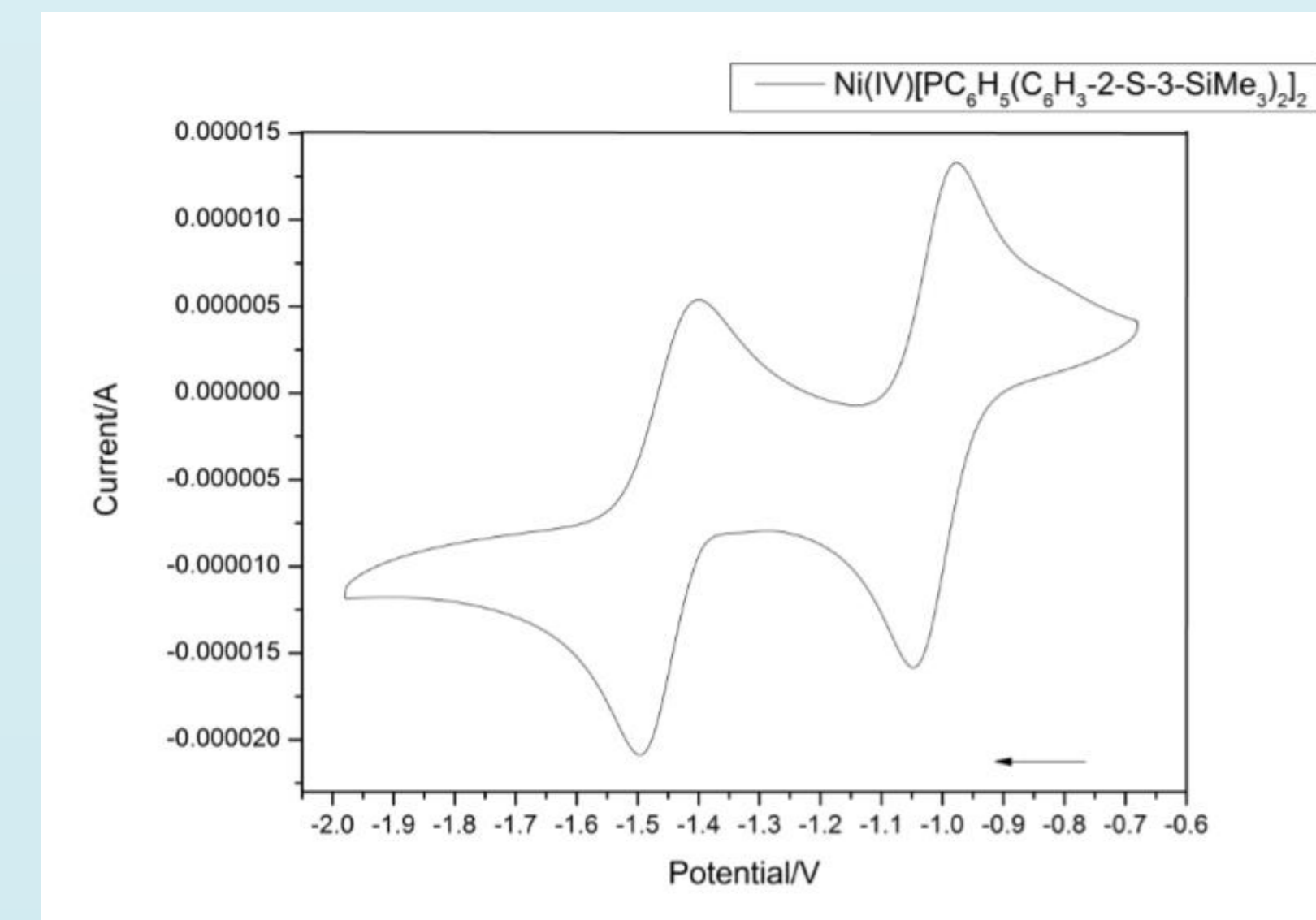
圖(二) Ni<sup>III</sup>[PSSHSiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>在426和608nm  
NiPPh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3-SiMe<sub>3</sub>-2-SH)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>在635nm  
[PPN]Ni<sup>III</sup>[PS<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>在610nm  
UV-Visible光譜圖



圖(三) X-ray 晶體結構圖 (1) NiPPh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3-SiMe<sub>3</sub>-2-SH)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>  
(2) Ni<sup>III</sup>[PSSHSiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (3) Ni<sup>III</sup>Cl[PS<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (4) NiPPh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3-SiMe<sub>3</sub>-2-SH)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>  
(5) [PPN]Ni<sup>III</sup>[PS<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>



圖(四) Cyclic Voltammograms of NiPPh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3-SiMe<sub>3</sub>-2-SH)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>



圖(五) Cyclic Voltammograms of Ni(IV)PPh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3-SiMe<sub>3</sub>-2-SH)<sub>2</sub>

(4)化合物為鎳四價，做循環伏安法可看出他有穩定的氧化還原的峰，可得知其可從四價還原成三價再到二價

實驗證明(1)化合物是具有催化Kumada交叉偶合反應的能力，如下反應式



R-X	R-Br	R-Cl	R-F	未添加
轉換率	100%	18%	5.912%	0.86%

我們發現隨著鹵素不同在轉化率上也隨之改變，推測是受鹵素和苯環之間的鍵能大小影響，並推測有活化物的加入，反應更有機會發生。

## 結論:

至此提出一系列NiPPh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3-SiMe<sub>3</sub>-2-SH)<sub>2</sub>的化合物的合成與性質鑑定，得知化合物(1)具有催化Kumada交叉偶合反應的能力，其加入格林試劑相對地轉化率中，得知溴苯的轉化率為最佳。

對於化合物(3)，我們未來也將研究其催化交叉偶合能力，我們會嘗試加入不同的試劑，探討其反應性。經由循環伏安法測試，化合物(4)在酸性環境下，由於電流強度的增強，可以從四價還原到三價再到二價，藉由一個電子的轉換，推測可能有釋氫的反應發生，還有待進一步的驗證。

未來，我們會將化合物加入格林試劑，看其交叉偶合的反應，以及對於穩定的鎳四價化合物進一步的驗證是否有產氫的可能。

## 參考文獻:

- [1]. ACS-Eric B, Gabriel O-O, Jon Z, "2-Phosphino- and 2-phosphinylbenzenethiols: new ligand types", *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6, 1989, pp 2327-2329
- [2]. ACS-Lee, C M<sup>†</sup>, and Chen, C H<sup>‡</sup>, and Liao, F X<sup>§</sup>, and Hu, C H<sup>§</sup>, and Lee, G H || "Mononuclear Ni<sup>III</sup>-Alkyl Complexes (Alkyl = Me and Et): Relevance to the Acetyl-CoA Synthase and Methyl-CoM Reductase" *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 27, 2010, pp 9256-9258
- [3]. ACS-Dubois, M. R. and Dubois, D. L. Development of molecular electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction and H<sub>2</sub> production/oxidation. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1974-1982 (2009).
- [4]. ACS-Haddad, A. Z. *et al.* Proposed Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation at a Noninnocent Mononuclear Metal-Thiolate. *J. Am. Chem. Soc.* 9238-9241 (2015).