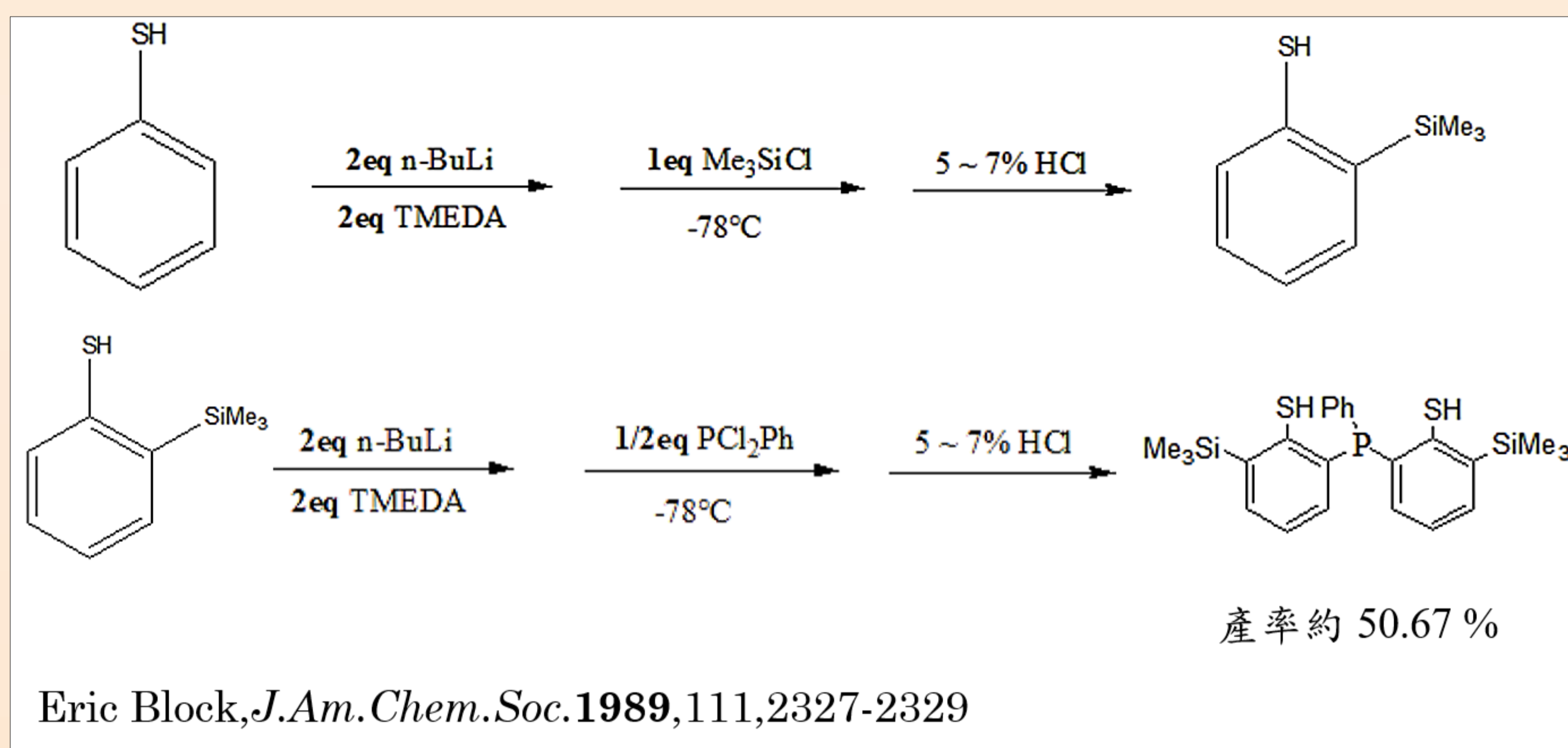


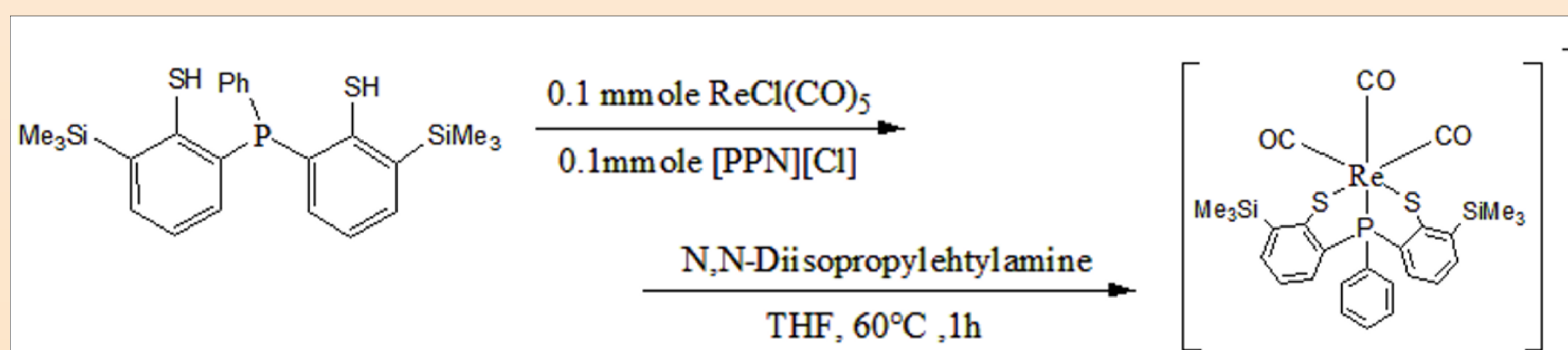
# 含硫、磷配位之銻(I)及銻(III)化合物的合成、鑑定和反應性探討

## 摘要：

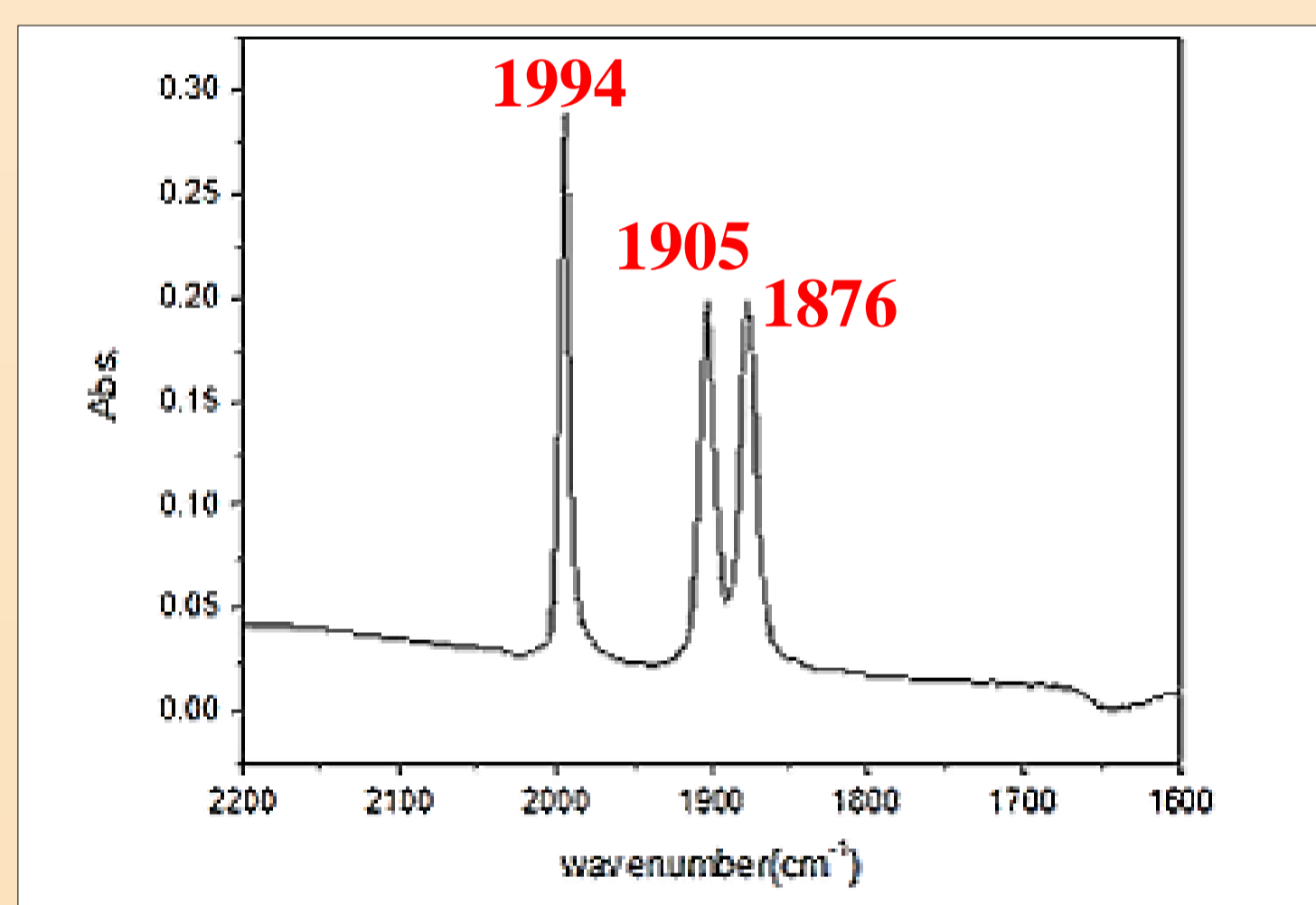
根據過去文獻，利用noninnocent-ligand的金屬-硫醇錯合物進行電催化反應。因此，我們合成出  $[\text{PPN}][\text{Re}(\text{CO})_3\text{PS}_3\text{Ph}]$  ( $\text{PS}_3\text{Ph} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-2\text{-SH})(\text{C}_6\text{H}_4-2\text{-S})_2$ ) 得到有機會產氫的CV圖經驗，然後我們也嘗試合成出  $[\text{PPN}][\text{Re}(\text{CO})_3\text{PS}_2\text{SiMe}_3]$  (**1**) ( $\text{PS}_2\text{SiMe}_3 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-2\text{-SH})(\text{C}_6\text{H}_3-2\text{-S-3-SiMe}_3)_2$ ) 做結構的鑑定和反應性的探討，跟  $[\text{PPN}][\text{Re}(\text{CO})_3\text{PS}_3\text{Ph}]$  做一個比較，但我們經由儀器的鑑定，發現此錯合物具有兩種晶型，因此目前我們極力於尋找第二種晶型  $[\text{PPN}][\text{Re}(\text{CO})_3\text{OPS}_2\text{SiMe}_3]$  (**2**) 氧原子的來源。



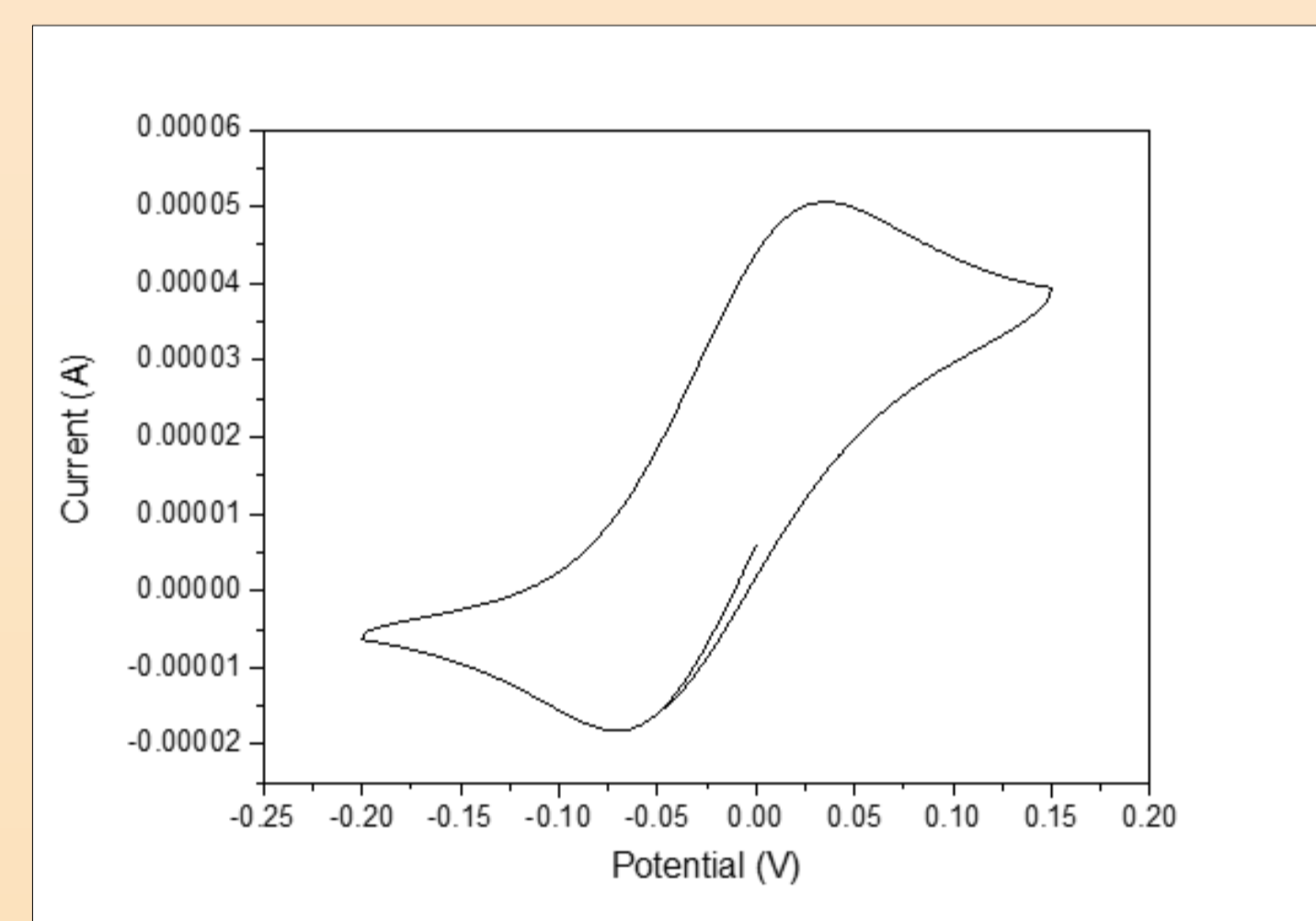
圖(1)製備配位基



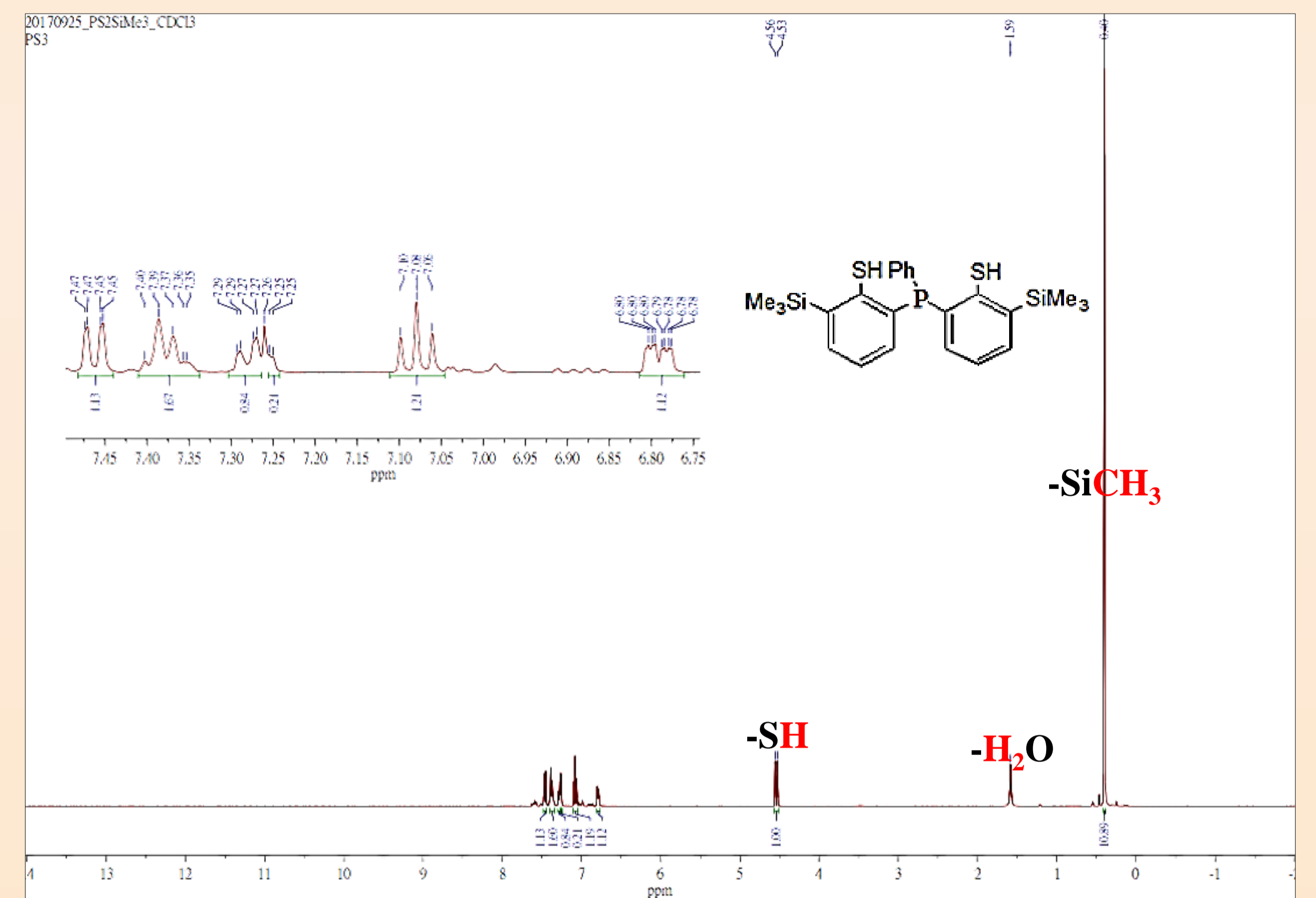
圖(3)合成  $[\text{PPN}][\text{Re}(\text{CO})_3\text{PS}_2\text{SiMe}_3]$  (**1**)



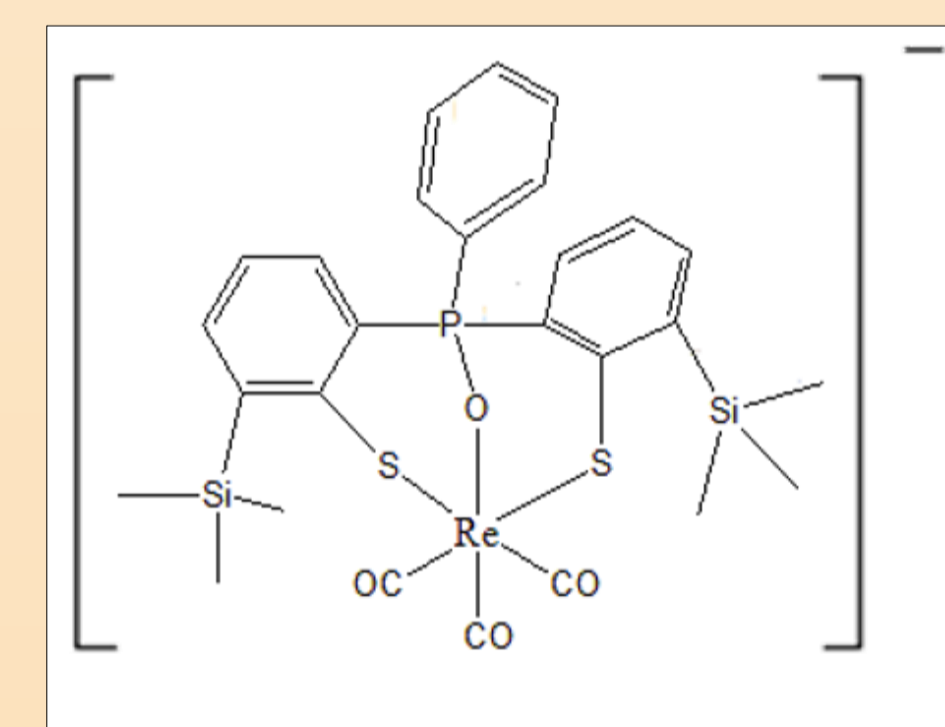
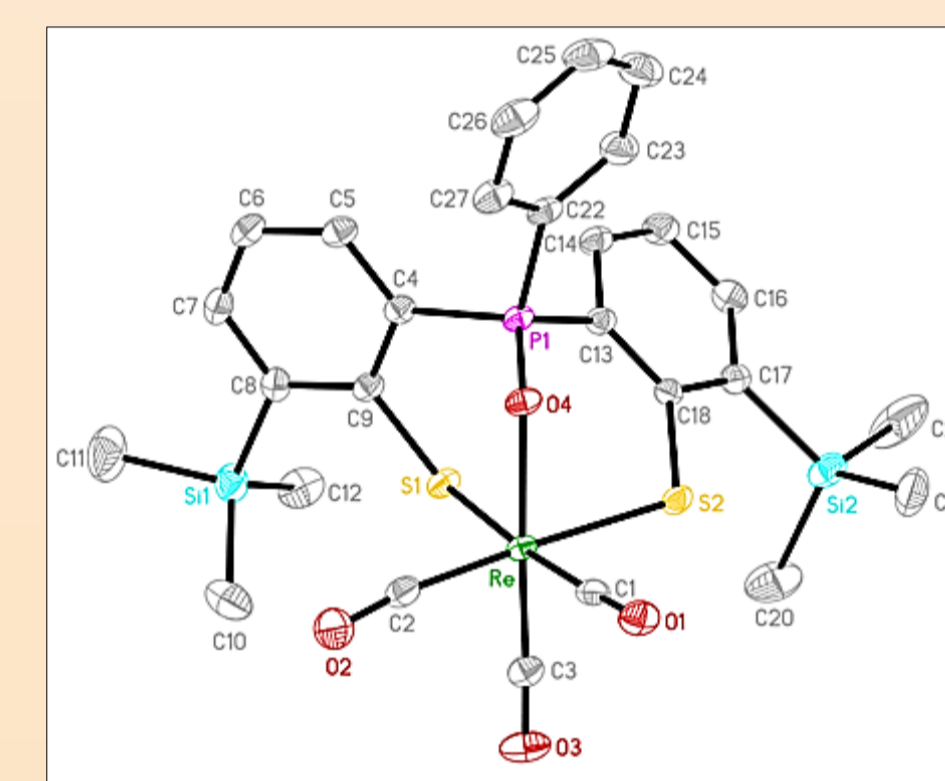
圖(4) FT-IR\_1 錯合物



圖(5) CV\_1 錯合物

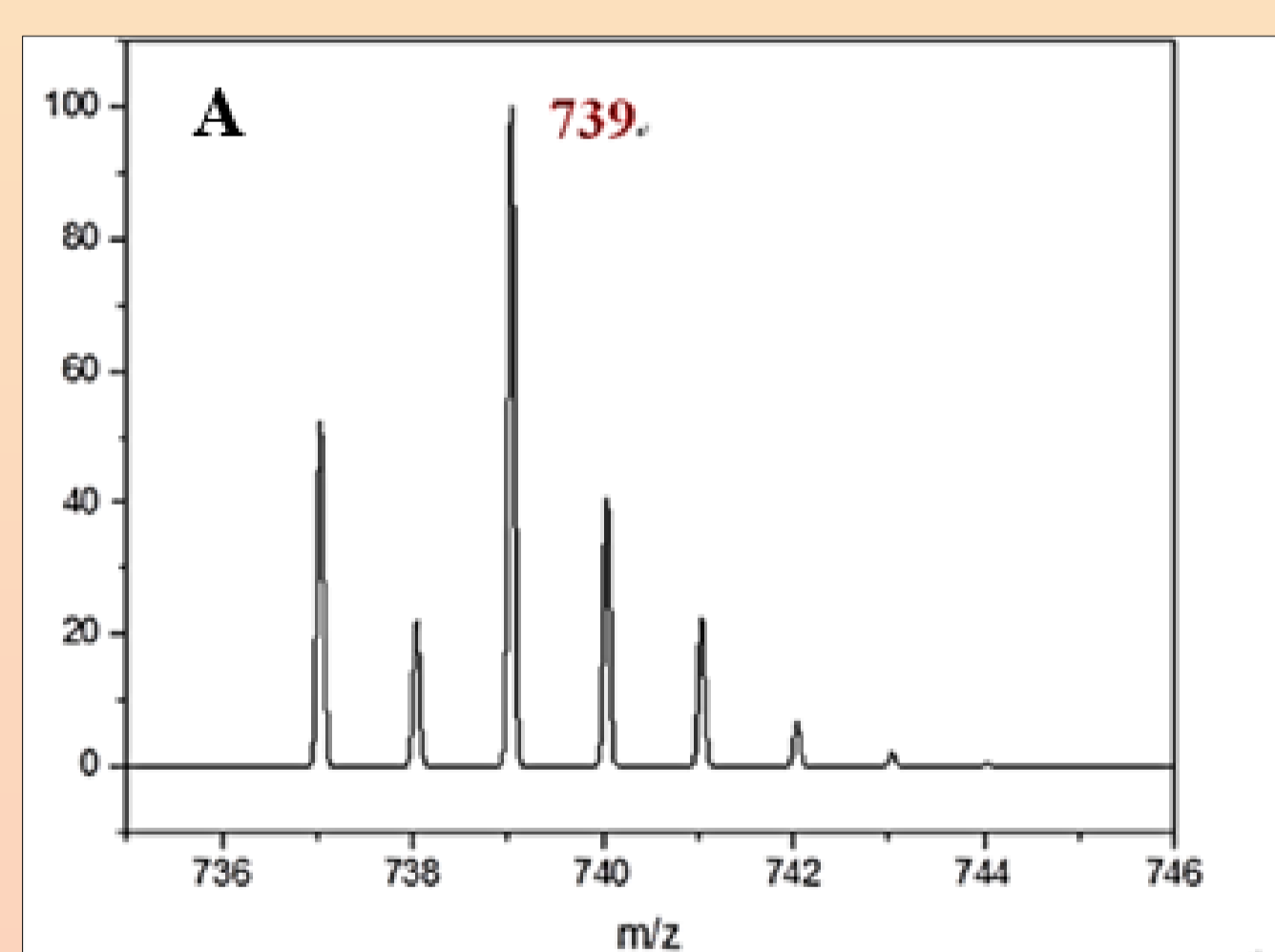


圖(2)  $^1\text{H-NMR}$  圖譜  $\text{PS}_2\text{SiMe}_3$

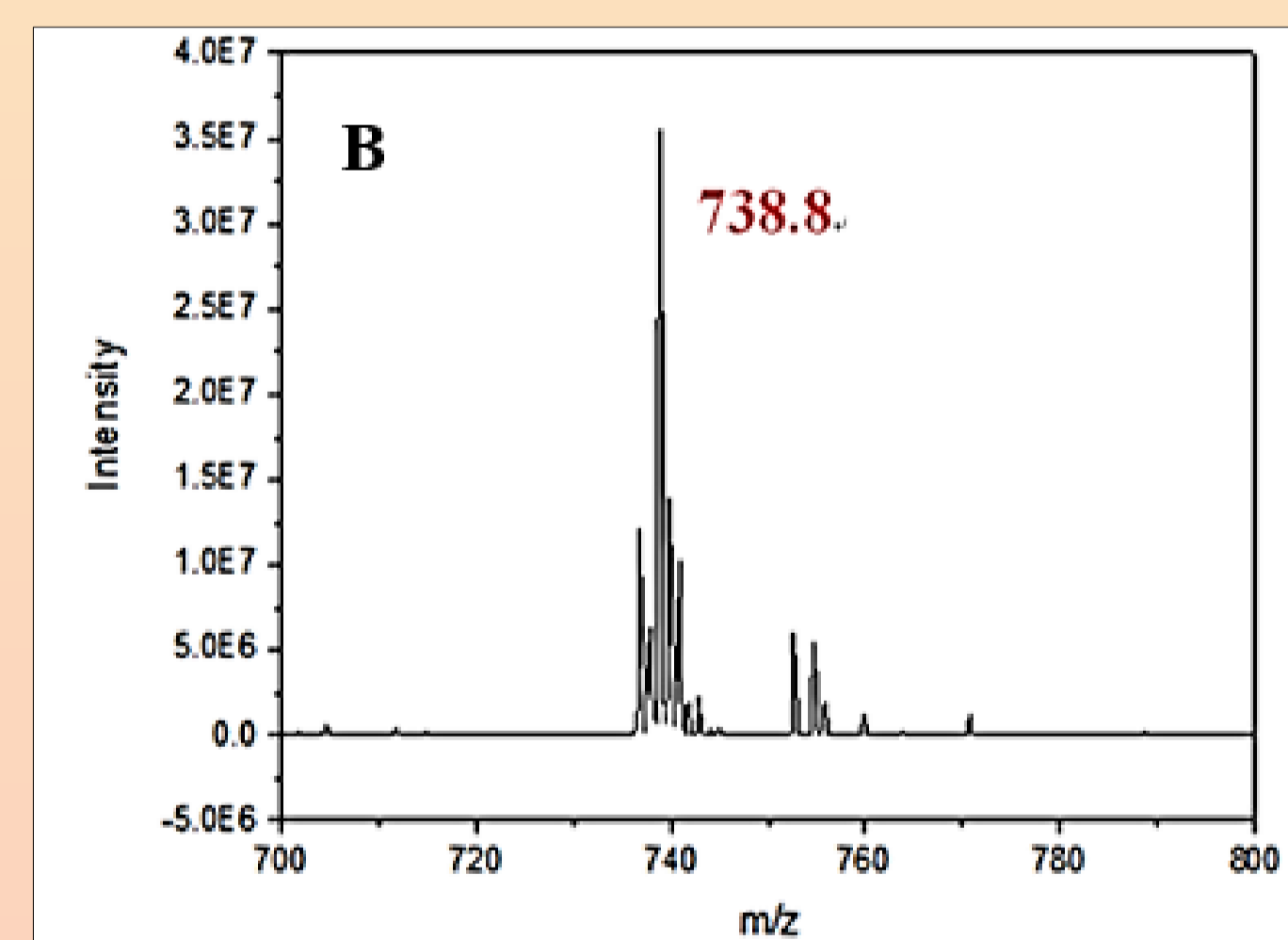


$[\text{PPN}][\text{Re}(\text{CO})_3\text{PPh}-(\text{C}_6\text{H}_3-2\text{-S-3-SiMe}_3)_2]$	
Re-C(3)	1.881(3)
Re-C(1)	1.906(3)
Re-C(2)	1.915(3)
Re-O(4)	2.1602(16)
Re-S(2)	2.4775(6)
Re-S(1)	2.5238(6)
C(3)-Re-C(1)	90.62(10)
C(3)-Re-C(2)	83.82(11)
C(1)-Re-C(2)	91.58(10)
O(4)-Re-S(1)	87.00(4)
O(4)-Re-S(2)	82.69(5)
S(2)-Re-S(1)	87.53(2)
P(1)-O(4)-Re	120.29(9)

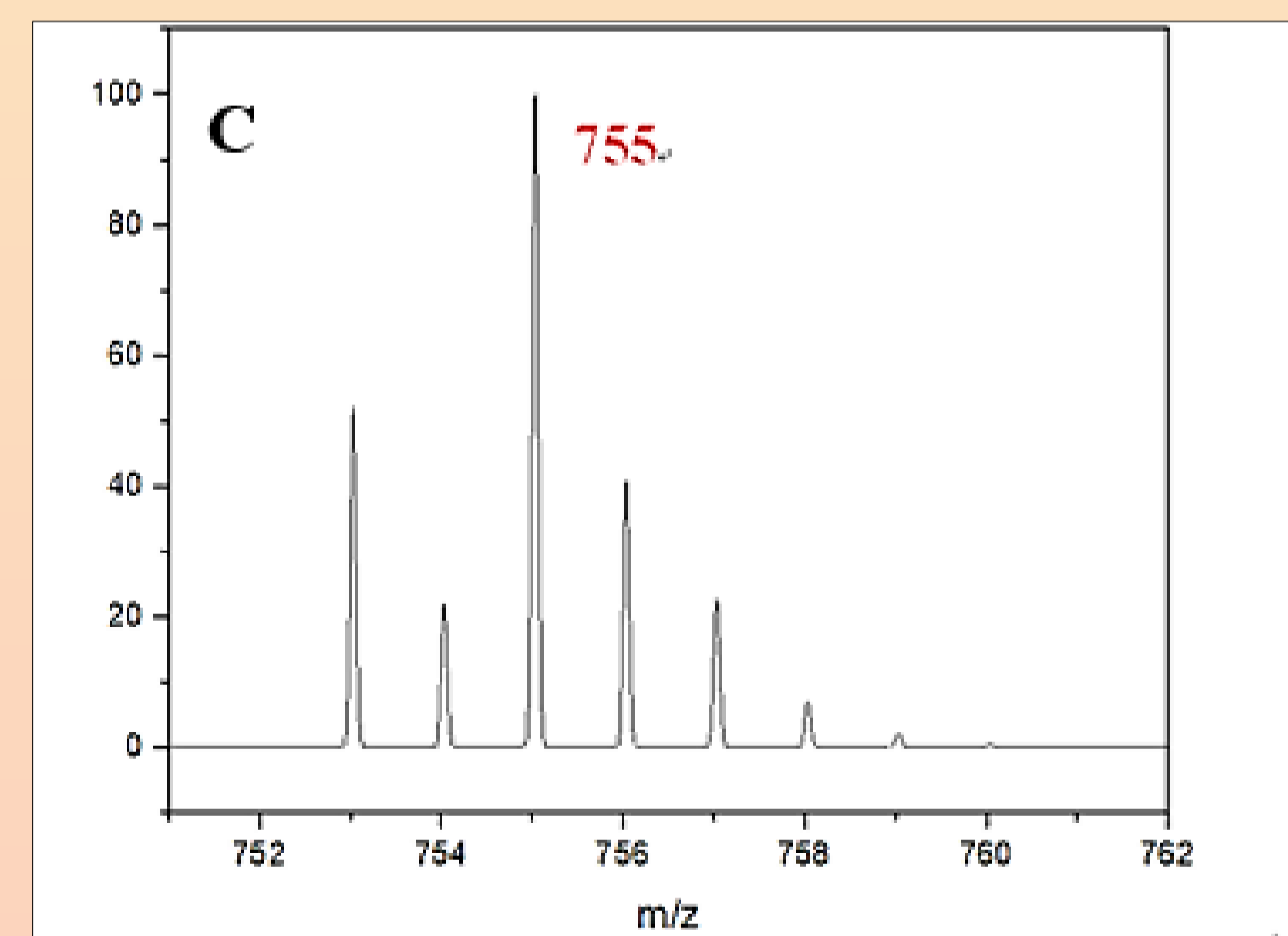
圖(6) X-ray\_2 錯合物



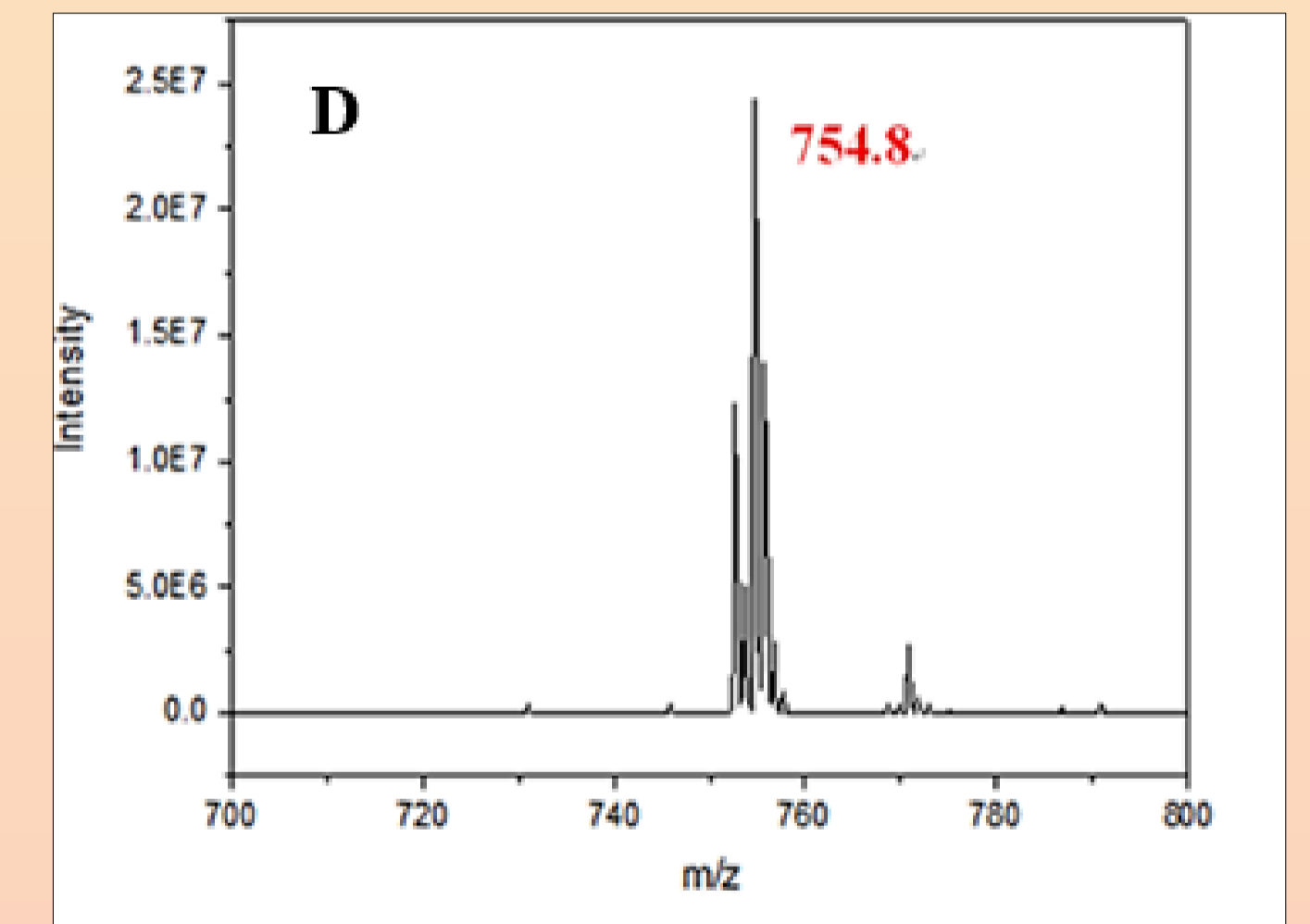
圖(7) 理論計算\_1 錯合物



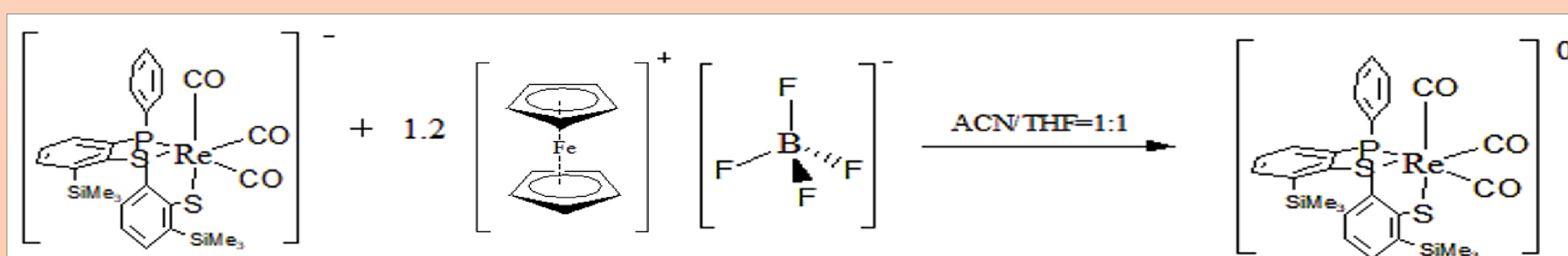
圖(8) MASS\_1 錯合物



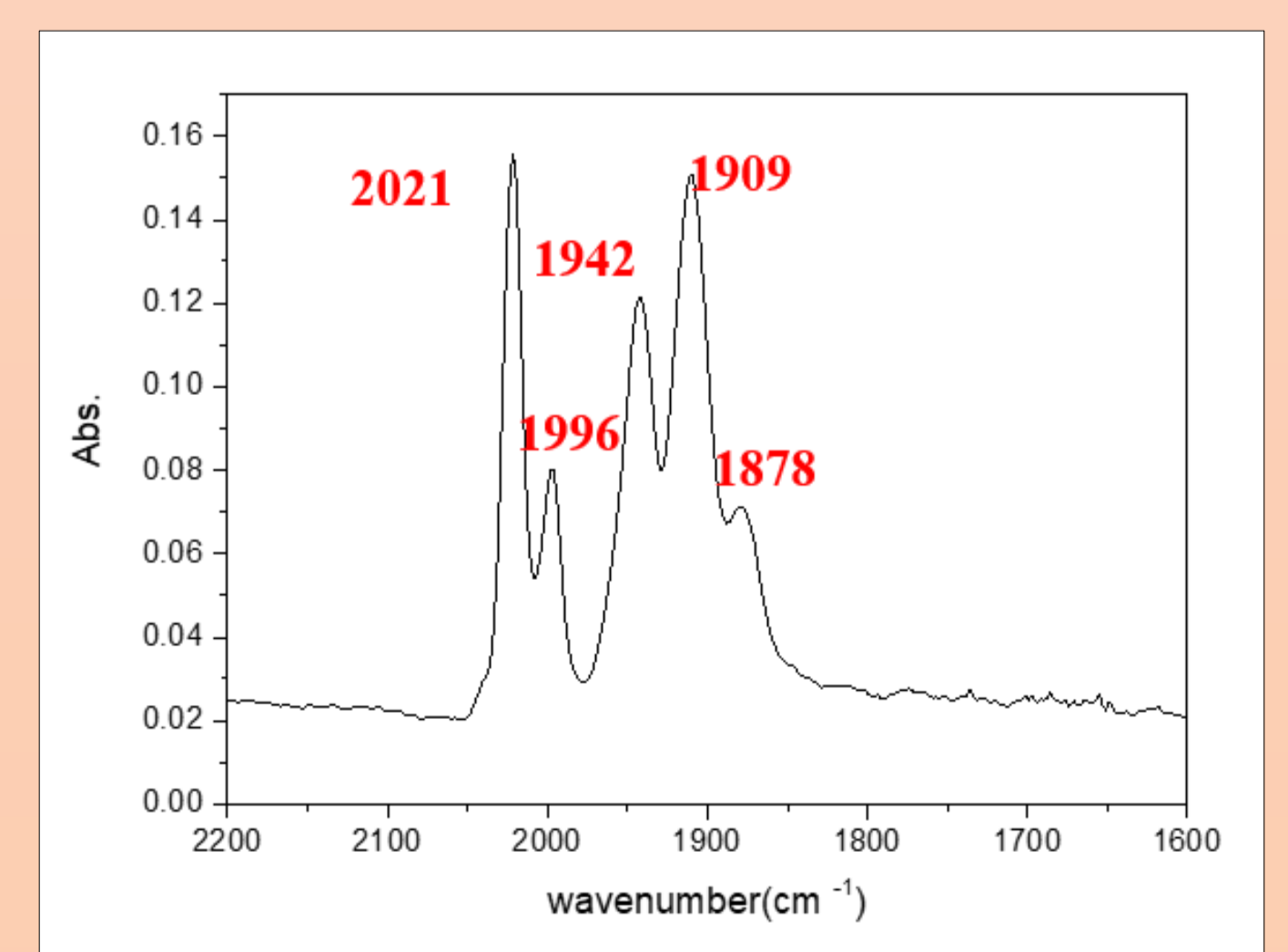
圖(9) 理論計算\_2 錯合物



圖(10) MASS\_2 錯合物



圖(11) 反應性\_1 錯合物



圖(12) FT-IR\_1 錯合物

## 結論：

我們利用了傅立葉轉換紅外線光譜儀、核磁共振儀以及質譜儀等，對這此錯合物做一個初步的鑑定和探討其基本性質，並更進一步的將樣品長晶，送去做X-ray解晶的動作來佐證我們所預測的結構。

接下來，我們會先將重點放在**2**錯合物銻原子和磷原子之間所接的氧原子是從哪裡來的，為什麼同一個化合物裡，大部分都是沒接上氧原子，只有少部分接上了氧原子?而其他的反應性會持續探討。

## 參考文獻：

- [1] Craig A. Grapperhaus *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9238–9241
- [2] Clifford P. Kubiak, and Jay Agarwal *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 8849–8856
- [3] Eric Block, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2327-2329