

製備鈷-烴基(烴基:甲基、苯基)硫磷錯合物之一 氧化碳鍵入反應探討

摘要:

文獻提到自然界固定CO₂有六種途徑，其中在厭氧條件下Wood-Ljungdahl pathway中一氧化碳脫氫酶和乙醯輔酶A合成酶是該途徑的主要部分，CO和中心金屬的反應對於Wood-Ljungdahl pathway是十分重要的。[1]

本實驗室合成出的錯合物2[PPN][Co^{III}(CH₃)(^{TMS}PS₃)]、錯合物3[PPN][Co^{III}(C₆H₅)(^{TMS}PS₃)]是屬於熱不穩定性以及對水氣、氧氣敏感的化合物，兩者之間又是[PPN][Co^{III}(CH₃)(^{TMS}PS₃)]更甚，因為甲基推電子能力強於苯基使得中心金屬累積大量電子密度，而且中心金屬處於高價狀態更容易引發反應。[PPN][Co^{III}(^{TMS}PS₃)(CH₃)]過於不穩定，先著手於[PPN][Co^{III}(^{TMS}PS₃)(C₆H₅)]灌入CO實驗。

製備[PPN][Co^{III}(R)(^{TMS}PS₃)] R=Cl(1) 、R=CH₃(2)、R=C₆H₅(3)

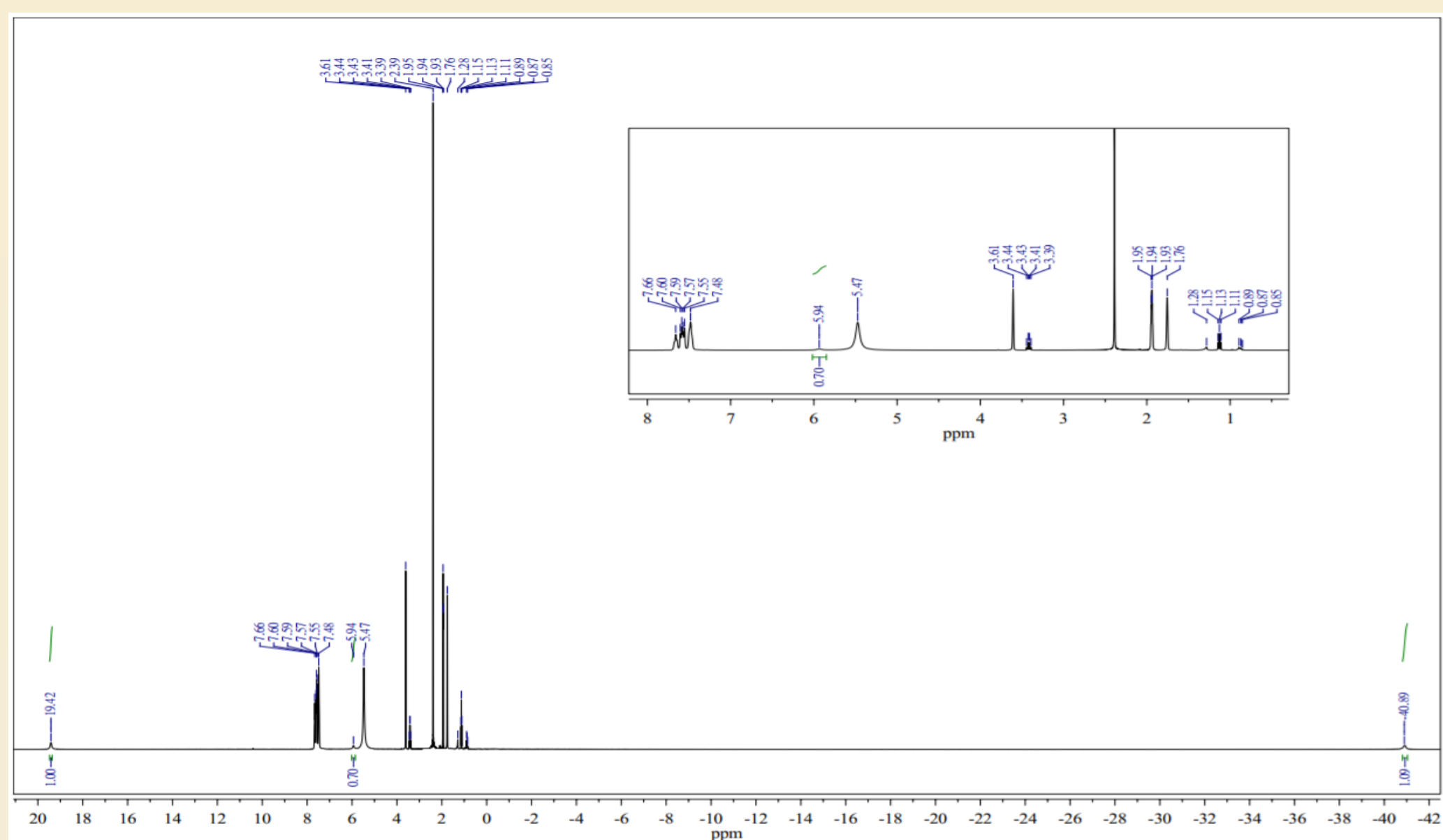
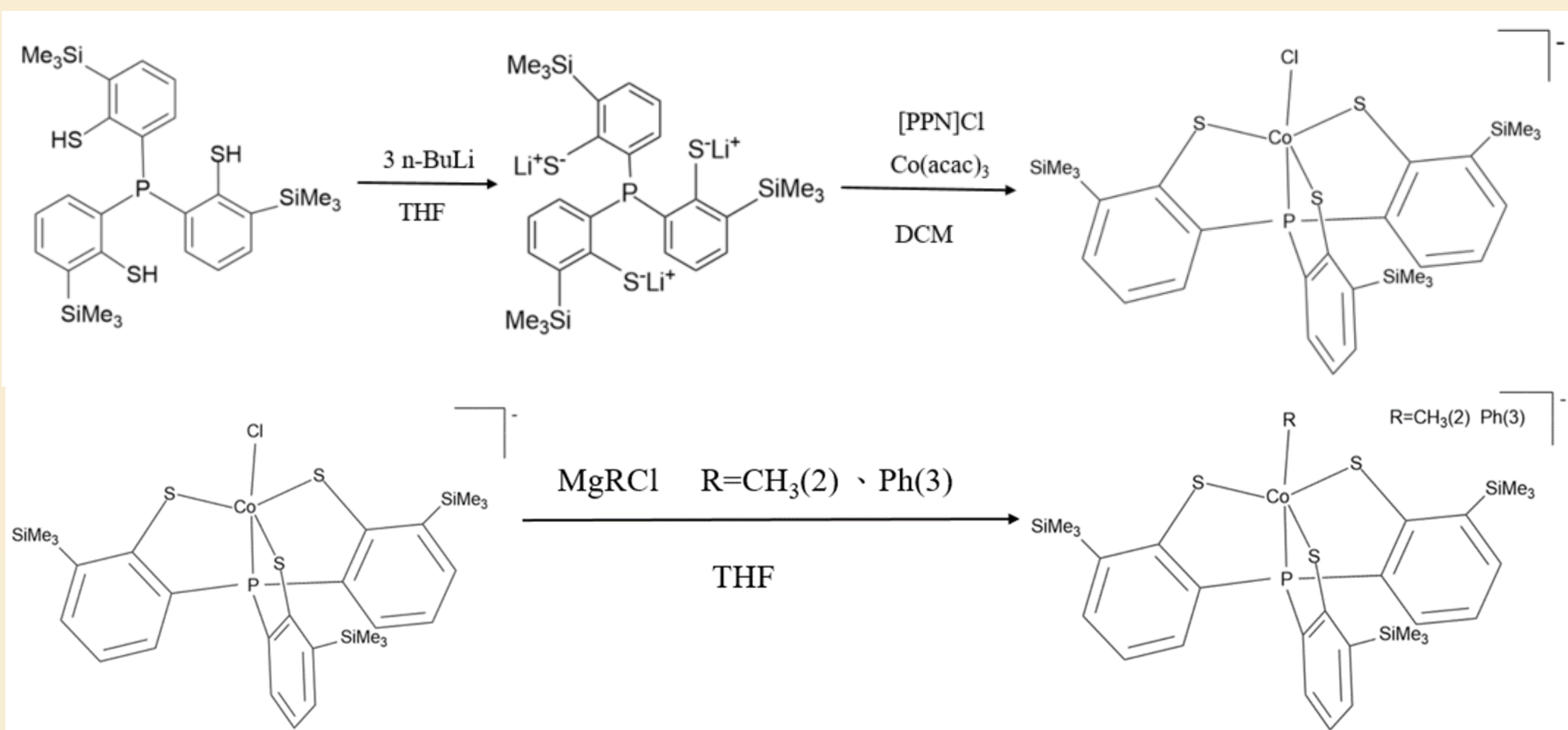


圖1 ¹H-NMR 光譜圖_complex1 in d₈-THF/CD₃CN

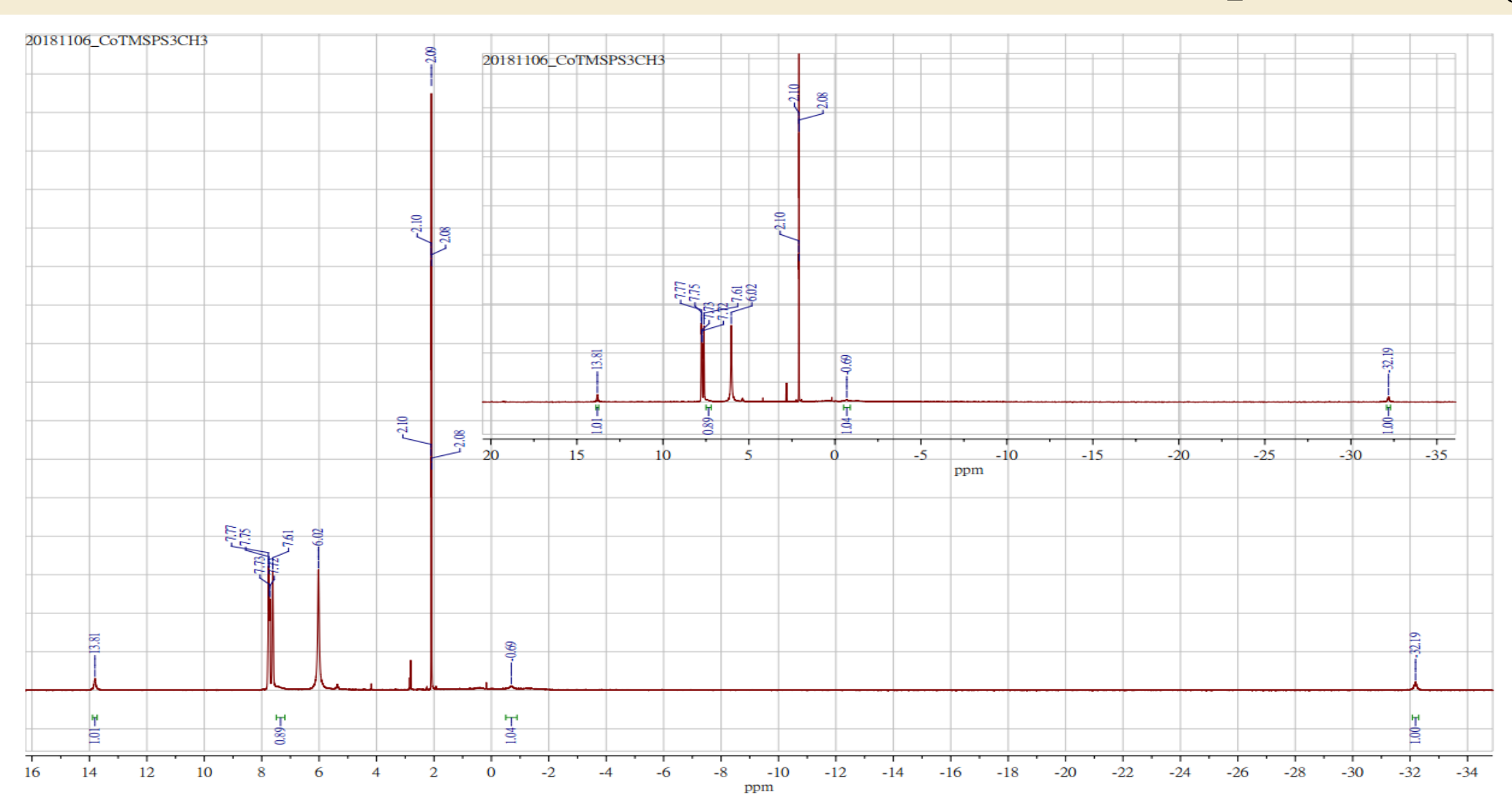


圖2 ¹H-NMR 光譜圖_complex2 in d₆-Acetone

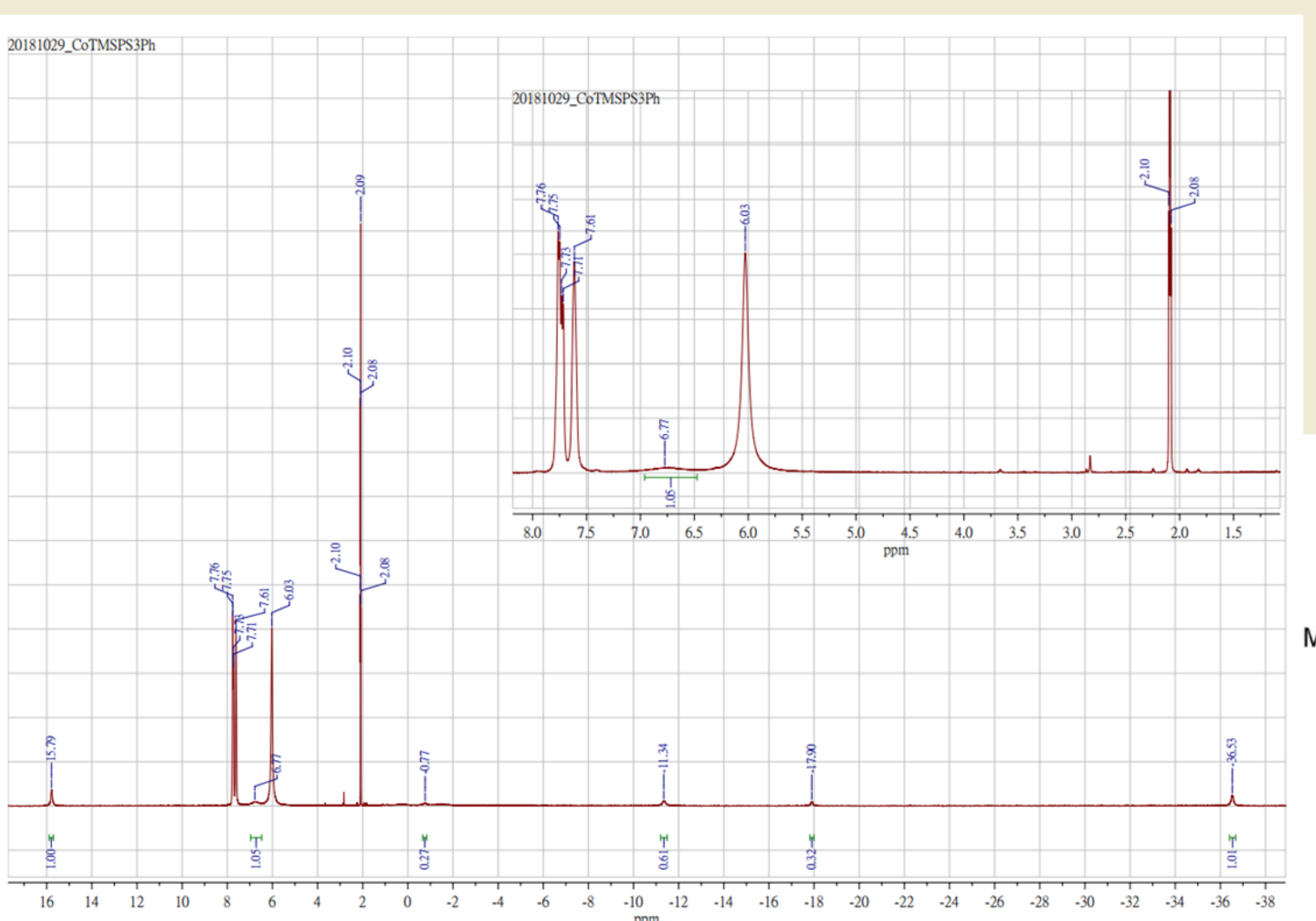


圖3 ¹H-NMR 光譜圖_complex3 in d₆-Acetone

參考文獻:

- [1] Fraser A. Armstrong and Stephen W. Ragsdale Rev. **2014**, 114, 4149-4174
[2] Eric Block. *J. A m. Chem. SOC.* **1989**, 111, 2327-2329

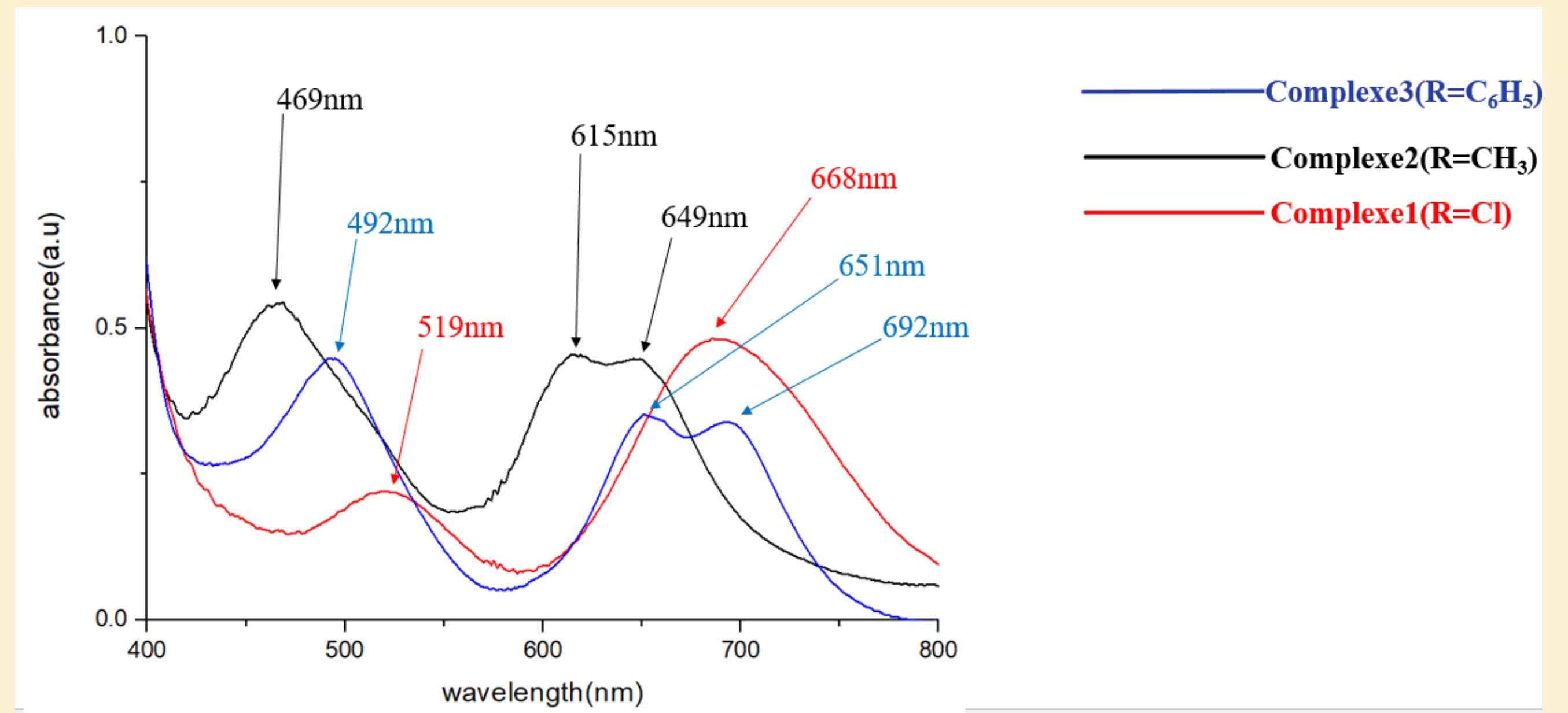


圖4 UV-Vis 光譜圖_complex1、2、3

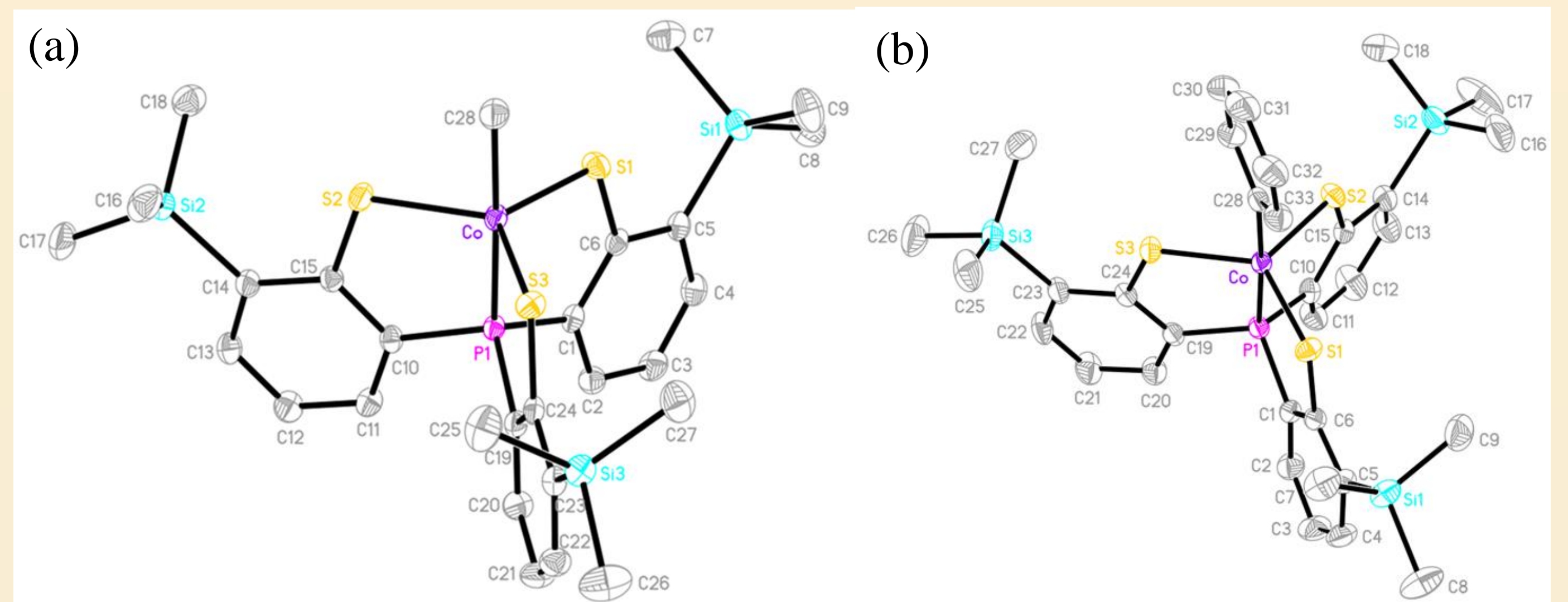


圖5 X-ray 晶體結構圖_(a)complex2 (b)complex3

Bond lengths [Å]	
Co-C (Complex 2)	2.0103(16)
Co-C (Complex 3)	1.988(2)

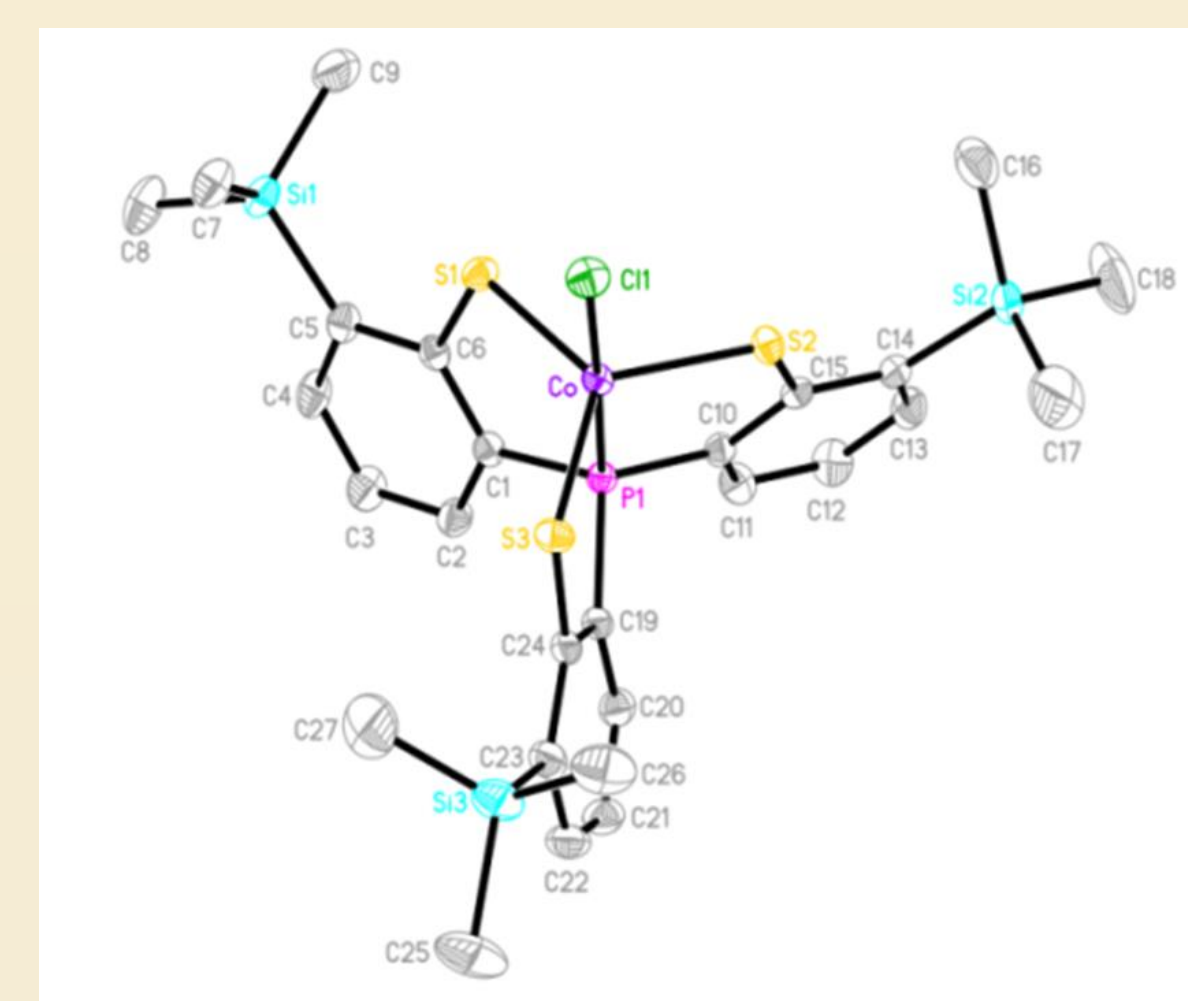


圖6 X-ray 晶體結構圖_complex1

[PPN][Co^{III}(C₆H₅)P(C₆H₃-3-SiMe₃-2-S)₃]與CO反應

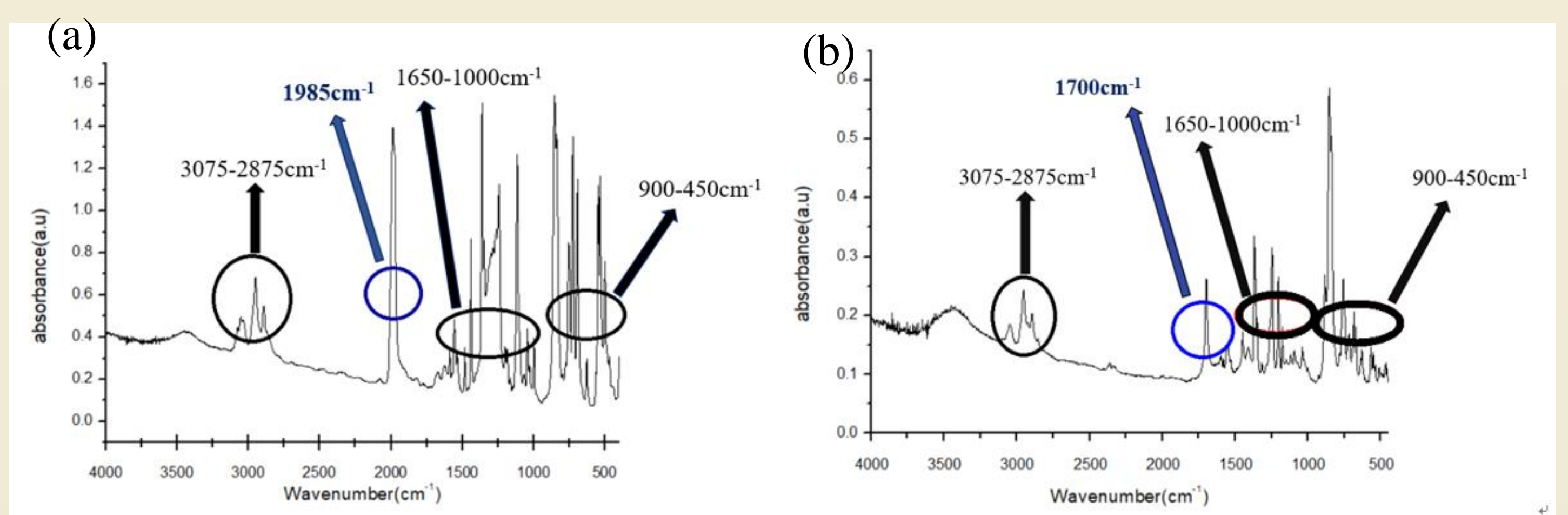
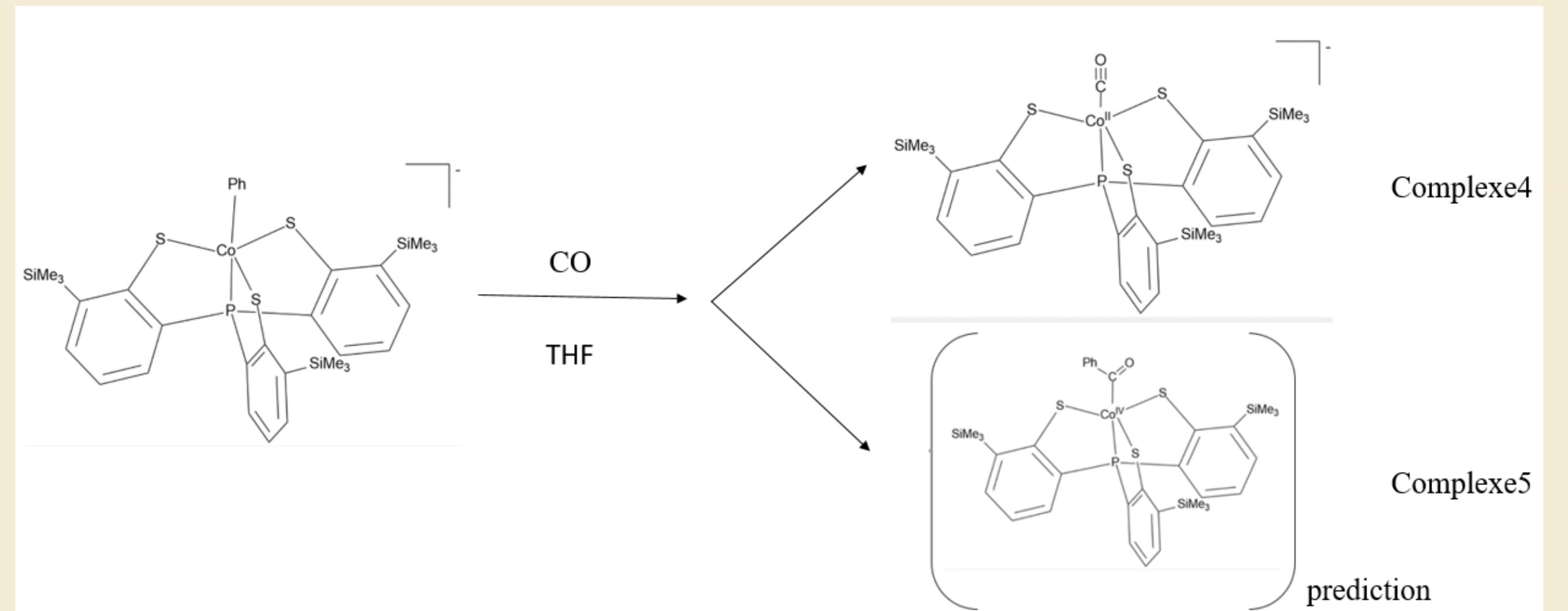


圖7 FTIR光譜圖_(a) complex4(b) complex5

結論:

著手於[PPN][Co^{III}(C₆H₅)(^{TMS}PS₃)]灌入CO實驗，發現有兩種產物，透過FT-IR發現錯合物4[PPN][Co^{II}(CO)(^{TMS}PS₃)]在1985 cm⁻¹有明顯訊號，應為CO Triple bond，且配位基和外界陽離子訊號也存在，所以Co為二價。而錯合物5[Co^{IV}(COC₆H₅)(^{TMS}PS₃)]則是在1700 cm⁻¹有明顯訊號，應為CO Double bond 並且只有配位基訊號存在，代表Co應為四價，並進一步送去做 X-ray 解晶的動作來佐證我們的預測結構。