

การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติสเปกตรอฟอสฟีนของ สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีน

The Synthesis and Spectroscopic Study of Nickel Phosphine Complexes

สมลักษณ์ เรืองฤทธิ์นฤภพ* และสุภกร บุญยืน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

บทคัดย่อ

สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีนมักถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด cross-coupling reaction อย่างแพร่หลาย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ $[NiX_2(PPh_3)_2]$ ($X = Cl, Br, I$ และ SCN) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง NiX_2 และ PPh_3 ซึ่งให้ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 62-81% และ $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ ให้ผลผลิตสูงที่สุด จากการตรวจวัดโดย $uv-vis$ spectroscopy ใน toluene พิคที่ได้มีลักษณะเรียบ แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณี $[NiI_2(PPh_3)_2]$ ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000 cm^{-1} สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(F)$ และ $^3T_1(P) \rightarrow ^3T_1(F)$ ตามลำดับ 1H NMR spectroscopy ของสารประกอบ $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ แสดงการหมุนของโปรดอรอนในกลุ่มฟินิลอย่างอิสระและมีแนวโน้มหยุดหมุนเมื่อเปลี่ยนหมู่เกาะเป็น Br และ I ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่แต่ต่างกันของกลุ่มไฮโลดที่ได้ทำการศึกษา ปฏิกิริยาระหว่าง $[Ni(PPh_3)_2X_2]$ และโซเดียมไนโตรที่ทำให้เกิดการแทนที่ halide โดย NO ได้ $[NiX(NO)(PPh_3)_2]$ ($X = Br, I$ or SCN) ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 36-56% 1H NMR spectroscopy แสดงการหยุดหมุนอย่างสมบูรณ์ของโปรดอรอนในกลุ่มฟินิล นอกจากนี้ผลวิเคราะห์ทาง IR spectroscopy ของ $[NiBr(NO)(PPh_3)_2]$ $[NiI(NO)(PPh_3)_2]$ แสดง V_{NO} ตำแหน่ง 1638 และ 1745 cm^{-1} ตามลำดับ

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

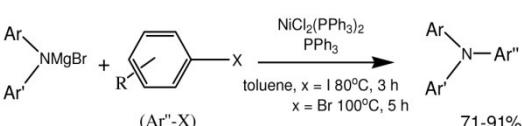
Abstract

Nickel phosphine catalyst complexes have been widely used as a catalyst in Cross-coupling reaction. Reflux reaction between NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and PPh_3 yield 62-88 % of $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$, whereas $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ gave the highest yield. The uv-visible spectroscopy in toluene for $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ showed clear charge transfer at 20,000 and 25,000 cm^{-1} , assigned for $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ and $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$, respectively. The phenyl rotation was observed in $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, by using ^1H NMR Spectroscopy in which the phenyl oscillation and static were found in $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$, suggesting the different halide influence phenyl rotation. Further reaction between $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and sodium nitrite, lead to the substitution of halide by NO and gave only 36-56% yield of $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ or SCN). The ^1H NMR spectra showed phenyl static for all samples. The IR spectroscopy showed the NO peaks (ν_{NO}) at 1638 and 1745 cm^{-1} , for $[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ respectively. This results exhibit that Br is the better donor ligand than I as lower ν_{NO} .

Keywords: nickel catalyst

1. บทนำ

สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟินอุดมด้วยฟิล์มที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายๆ ปฏิกิริยา [1-4] ดังตัวอย่างที่ได้เสนอโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวจีนในปี 2005 เสนอโดย Chen Chen และ Lian-Ming Yang [5] นี้เป็นการใช้ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในสมการแสดงปฏิกิริยาที่ 1

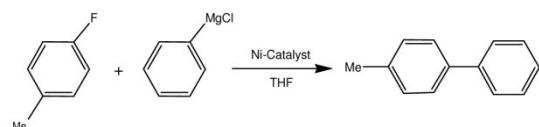


สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 1

แสดงการใช้ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การต่อเชื่อมพันธะระหว่างไนโตรเจนและคาร์บอนโดยบนพื้นฐานของนิกเกิลฟิล์มที่ได้จาก แต่จากการใช้ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเชื่อมระหว่างพันธะดังกล่าวเกิดขึ้นได้ง่าย ตัวอย่างปฏิกิริยา cross-coupling ของ

aryl fluorides และ grignard reagent โดยใช้ nickel catalysts [6] ได้แสดงในสมการแสดงปฏิกิริยาที่ 2



สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 2
แสดงการใช้ Ni-catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

cross-coupling

ปฏิกิริยาดังกล่าวจะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แตกต่างกันตามชนิดของ nickel phosphine catalyst โดยในงานวิจัยดังกล่าวได้แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]$ เป็น $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ และ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ จะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์เป็น 38, 28 และ 14 % ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าอิทธิพลของลิแกนด์จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน นอกจากนี้การมีคลอรินในไนโตรกลุ่มดังกล่าวจะทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดได้ไม่

มากนักสำหรับกรานี $[NiCl_2(PCy_3)_2]$ และ $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ ซึ่งต่างจากปฏิกิริยาที่แสดงในรูปที่ 1

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาอิทธิพลและสมบัติของสาร เมื่อเปลี่ยนหมู่ลิแกนด์กลุ่มไฮเดอไรด์จาก Cl เป็น Br, I และ SCN ตามลำดับ โดยผลจากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเนี้ย จะสะท้อนถึงสมบัติการให้อิเล็กตรอนที่ต่างกันของชาตุกลุ่มไฮเดอไรด์ โดยจะสามารถอธิบายผลที่ไม่เป็นไปตามสมมุติฐานคุณสมบัติ electronegativity ดังในรายงานของ Connelly [7] และ Tilset [8] ในปี 1999 และ 1998 ตามลำดับ นอกจากนี้งานวิจัยข้างเบรี่ยมเทียบอิทธิพลการแทนที่กลุ่ม halide ด้วย NO และศึกษาสมบัติทางเคมีของสารที่เตรียมได้

2. อุปกรณ์และวิธีการ

การสังเคราะห์ได้เริ่มจากปฏิกิริยาของสารระหว่างสารประกอบ NiX_2 ($X = Cl, Br, I$ และ SCN) และ triphenyl phosphine (PPh_3) ภายใต้สภาวะความร้อนสูงในระบบที่บีบทานอลเป็นตัวทำละลาย ผลการศึกษาได้ผลลัพธ์ของ $[NiX_2(PPh_3)_2]$ เมื่อผลอุณหภูมิให้เย็น ตกผลึกช้าเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์ แล้วจึงนำไป

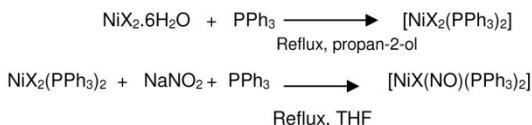
นำไปรีมาณร้อยคละผลผลิตที่ได้ นอกจากนั้นสาร $[NiX_2(PPh_3)_2]$ จะถูกนำไปทำปฏิกิริยาต่อกับ sodium nitrite ซึ่งจะเกิดการแทนของหมู่ไฮเดอไรด์ โดยหมู่ในไตรซิล (NO) ได้สารประกอบ $[NiX(NO)(PPh_3)_2]$ ซึ่งสารประกอบที่ห้ามดึงถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนที่จะนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆ เปรียบเทียบกับ $[NiX_2(PPh_3)_2]$ โดยเทคนิค uv-visible spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) IR spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) และ 1H NMR spectroscopy (Bruker 400 MHz FT-NMR spectrometer ในตัวทำละลาย $CDCl_3$ ที่มี tetramethylsilane, TMS เป็นสารมาตรฐาน)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 3 แสดงวิธีการเตรียมสารประกอบ $[NiX_2(PPh_3)_2]$ และตาราง 1 แสดงสารประกอบที่เตรียมได้ สมบัติทางเคมีได้ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค uv-vis spectroscopy และ 1H NMR spectroscopy ของ $[NiX_2(PPh_3)_2]$ ($X = Cl$ 1, Br 2, I 3 และ SCN 4) ได้แสดงในรูปที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ร้อยละผลผลิตของสารประกอบที่เตรียมได้ NO stretching frequency และลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้

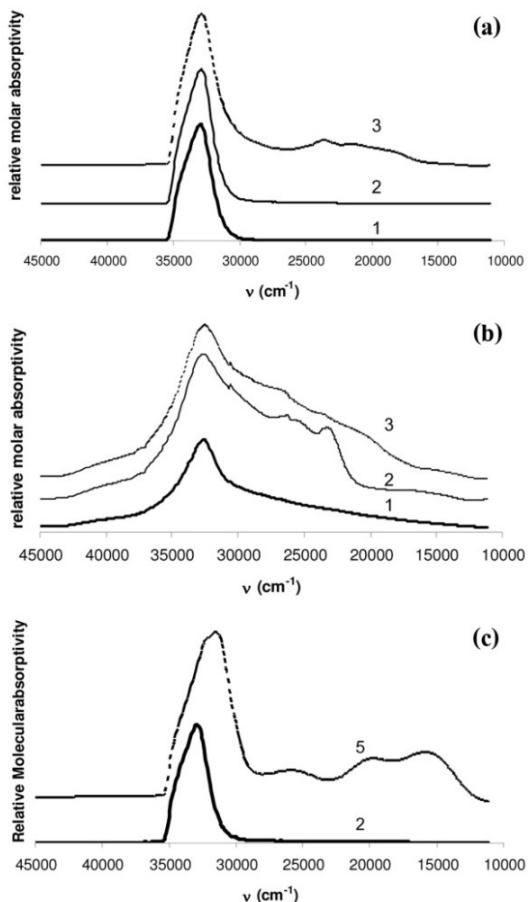
สารประกอบ	ร้อยละผลผลิต (% yield)	IR ($\text{cm}^{-1}/\nu_{\text{NO}}$)	ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้
$[NiCl_2(PPh_3)_2]$ 1	81	-	ผลึกลักษณะเล็กสีเขียวเข้ม
$[NiBr_2(PPh_3)_2]$ 2	62	-	ผลึกลักษณะเล็กสีอ่อน
$[NiI_2(PPh_3)_2]$ 3	63	-	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[Ni(SCN)_2(PPh_3)_2]$ 4	75	-	ผลึกลักษณะเล็กสีมืดอ่อน
$[NiBr(NO)(PPh_3)_2]$ 5	47	1638	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[Ni(NO)(PPh_3)_2]$ 6	36	1745	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[Ni(SCN)(NO)(PPh_3)_2]$ 7	56	1633	ผลึกลักษณะเล็กสีอ่อน



สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 3

แสดงการเตรียม $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ และ

$[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 1, Br 2, I 3 และ SCN 4)



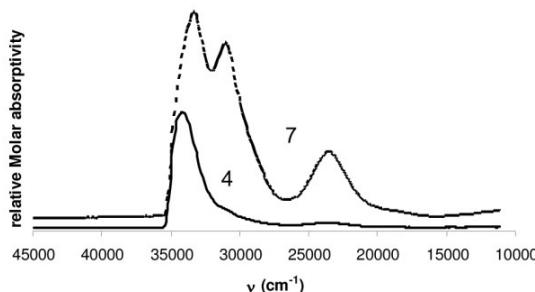
รูปที่ 1 แสดง uv-vis spectra ของ 1, 2 และ 3 ใน สารละลายน้ำ (a) toluene (b) dichloromethane และ (c) สารประกอบ 2 และ 5 ใน toluene

ผลผลิตที่ได้จะอยู่ในช่วง 60-80% โดยสารประกอบในโครงสร้างให้ผลผลิตต่ำกว่า และด้วย กลุ่ม NO ที่สามารถตรวจสอบความแน่นพิเศษของ NO

stretching frequency ซึ่งให้ความถี่ประมาณ 1630 cm^{-1} และจากผลการทดลองพบว่าความถี่ของตำแหน่งดังกล่าวแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของไฮเดอไรด์ที่เก้าอยู่ด้วย โดยมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์จาก SCN , Br และ I ตามลำดับ ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [7,8] ที่ได้กล่าวถึงสมบัติ inverse halide order โดยความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของชาตุกลุ่มไฮเดอไรด์ที่ไม่เป็นไปตามสมมุติฐานที่ใช้คุณสมบัติ electronegativity, EN และมักจะให้ผลในทางกลับกันเมื่อเกิดพันธะกับโลหะอย่างไรก็ตามข้อมูลที่แสดงนี้ก็เป็นเพียงข้อมูลเบื้องต้น ซึ่งสมบัติดังกล่าวนี้จะช่วยสามารถตรวจสอบได้ในผลการทดลองต่อๆ ไป

uv-vis spectroscopy ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 1, Br 2, I 3 และ 1 (a) และ 1 (b) สำหรับกรณีที่ตรวจสอบในตัวทำละลาย toluene และ dichloromethane ตามลำดับ จากข้อมูลในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าตัวทำละลายมีผลต่อภาพ uv-vis spectra โดยสารละลายน้ำที่ศึกษาใน toluene จะให้ผลที่ชัดเจนกว่ากรณีที่ศึกษาใน dichloromethane จากรูปที่ 1 (a) และ 1 (b) สาร $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1 สามารถตรวจพบแต่เพียง charge transfer peak และสำหรับกรณี $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 3 พบรูปของ d-d transition โดยที่ความถี่ 20000 และ 25000 cm^{-1} น่าจะเป็น transition ระหว่าง $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Pinkas และคณะ [9] ซึ่งศึกษา energy diagram ชนิด tanabe sugano diagram จากภาพ uv-vis spectra พบว่าเมื่อแทนที่ไฮเดอไรด์ด้วย NO หนึ่งหมู่ตำแหน่งพิเศษของออกาจากันชัดเจนขึ้นดังแสดงในรูปที่ 1 (c) ทั้งนี้อาจเป็นผลของอิเล็กตรอนของ NO ประกอบกับอิทธิพลของตัวทำละลาย นอกจากนี้ uv-vis spectra ของสารประกอบ

$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 แสดงในรูปที่ 2



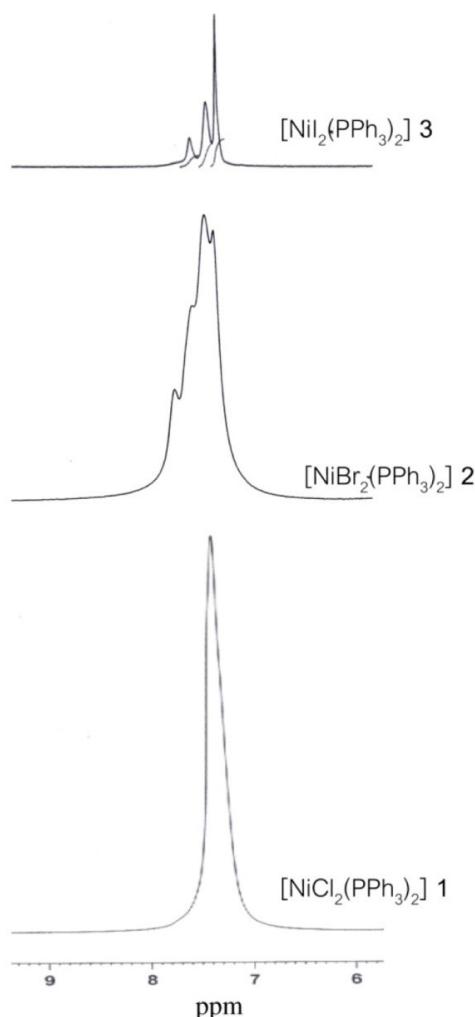
รูปที่ 2 uv-vis spectra ของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 ใน toluene

จากข้อมูลภาพของ uv-vis spectra พบร่วมว่า สารประกอบที่ 2 แสดง charge transfer peak ที่สูง และมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความถี่ประมาณ $34 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงค่ามากกว่าของสารประกอบอื่น ประกอบกับ d-d transition ของสารดังกล่าว ที่แยกกันอย่างชัดเจนขึ้น แต่การอธิบายในเชิง molecular orbital อาจทำได้ยาก แต่จะแสดงเป็นการเคลื่อนที่ของอิเลคตรอนระหว่างระดับชั้น $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_z^2$ และ $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ ของโลหะที่ความถี่ประมาณ 23000 และ 31000 cm^{-1} ตามลำดับ [10]

สำหรับการรายงานโครงสร้างผลึกของ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1 นั้น Rogez และคณะ [10] เสนอว่า สาร 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral ในขณะที่ยังไม่มีการรายงานโครงสร้างของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 แต่สำหรับอนุพันธ์ของสารดังกล่าว $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{Hdpf-KP})_2]$ ที่มีโครงสร้างสี่เหลี่ยมแบบราวน์เสนอโดย Pinkas และคณะ [9]

จากการเปรียบเทียบโครงสร้างของสารทั้งสองกลุ่มนี้มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน (tetrahedral และ square planar) ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติการให้และ

รับอิเลคตรอนของหมู่เกาที่แตกต่าง แต่สำหรับสาร สารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 โดยที่หมู่เกา SCN จะมีความหนาแน่นของอิเลคตรอนมาก ประกอบกับอัตราตอบของหมู่ดังกล่าวมีขนาดใหญ่จึงอาจให้ผลเป็นโครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบบราวน์ได้

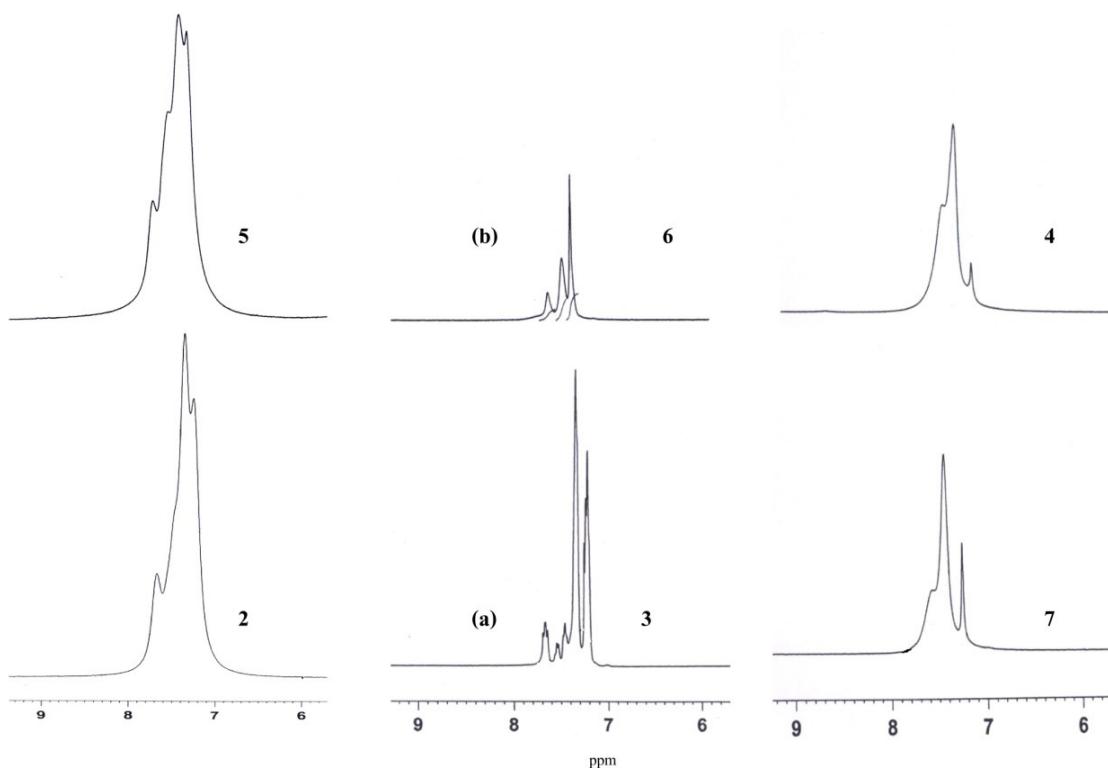


รูปที่ 3 ^1H - NMR spectra ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$

ซึ่งความแตกต่างดังกล่าวสอดคล้องกับผล uv-vis spectrometry นอกจากนี้ในงานวิจัยข้างต่อไปศึกษา ^1H NMR spectroscopy ของสาร 1-3 ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยตำแหน่งพิกัดของหมู่ phenyl ซึ่งอยู่ในช่วง 7-8

ppm สำหรับสารประกอบ Cl 1, Br 2 และ I 3 โดยสารประกอบ 1 เกิด phenyl rotation หรือการหมุนของหมู่อะกอลุ่ม phenyl จึงพบเพียงหนึ่งพิกต์เกิดจากค่าเฉลี่ยของการหมุนของหมู่ดังกล่าว และการหมุนจะเปลี่ยนเป็นการสั่นและหยุดนิ่งในกรณีที่เปลี่ยน ligand เป็น Br และ I ตามลำดับ ดังที่พบการแยกของพิกค์ในสารประกอบทั้งสอง อันเป็นผลจากอิทธิพลของการให้อิเล็กตรอนของ Cl ที่มีมากกว่าประกอบกับขนาดที่

แตกต่างกันของหมู่ halide ซึ่งทำให้การให้และรับอิเล็กตรอนเป็นแบบ inverse halide order สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [7] นอกจากนี้การแทนที่ไฮไดร์ดด้วย NO ยังจะส่งผลให้ ^1H NMR spectra ที่ได้เป็นแบบหยุดนิ่งมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4 สำหรับในกรณีของสารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 แสดง phenyl static ในรูปที่ 4 โดยทั้งสองต่างให้พิกค์ที่มีลักษณะคล้ายกัน



รูปที่ 4 แสดง ^1H NMR spectra ของ (a) $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}$ 2, I 3, SCN 4) และ (b) $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}$ 5, I 6, SCN 7)

4. สรุปผล

ตัวทำละลายที่แตกต่างกันมีผลให้ uv-vis spectra ที่ได้แตกต่างกัน โดยใน toluene จะให้พิกค์ที่ชัดเจนกว่า สารประกอบ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 1, Br

2, I 3) แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณีสารประกอบ 3 สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000 cm^{-1} ตามลำดับ และจากการวิจัย

ก่อนหน้าได้แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral (ทรงเหลี่ยมลี่หน้า) [10] ซึ่งต่างจากอนุพันธ์สารประกอบ 4 ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น square planar (ลี่เหลี่ยมแบบราวน์) [9] จากการตรวจสอบทาง IR spectroscopy พบว่าตำแหน่งพีคของ NO stretching frequency มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์จาก SCN⁻ Br⁻ และ I⁻ ตามลำดับ โดยเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการอธินายของ inverse halide order [7] ซึ่งให้ผลในทิศทางเดียวกันกับผลการทดลองทาง ¹H NMR spectroscopy กรณีสารประกอบ 1-3 โดยการหมุนของกลุ่ม phenyl จะมีค่าคงลงเมื่อเปลี่ยnlิแกนด์เป็น Br⁻ และ I⁻ และแสดงว่าการให้อิเลคตรอนของ Cl⁻ เป็นได้ดีกว่า นอกจากนี้การแทนที่ halide ด้วย NO ยังทำให้เกิด phenyl static

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้สนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สก沃.) และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือเพื่อให้งานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Hisashi, O., Morikazu, M., Kimihiko, K. and Hisashi, T., 1980, Cross-coupling of Alkenyl, Aryl or Alylic Selenides and Grignard Reagents Catalyzed by Nickel-phosphine Complexes. *Tetrahedron Lett.* 21 (1): 87-90.
- [2] You-Mng, Z., Qi, L., Tai-Bao, W., Dong-Heng, Z. and Su-Yun, J., 2005, Synthesis, Structure and Ethylene Oligomerization

Behavior of Non-symmetric Bidentate Neutral Arylnickel(II) Phosphine Complexes, Inor. Chim. Acta 358 (15): 4423-4430.

- [3] Nicholas, E. and Sarah, M.S., 1999, Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-free Nickel Complexes. *Tetrahedron* 55 (40): 11889-11894.
- [4] Hossein, G. and James, E.M., 1997, Synthesis of Poly(arylene phosphine oxide) by Nickel-catalysed Coupling Polymerization. *Polymer* 38 (12): 3139-3143.
- [5] Chen C. and Lian-Ming Y., 2007, Nickel(II)-aryl complexes as catalysts for Suzuki cross-coupling reaction of chloroarenes and arylboronic acids. *Tetrahedron Letters*. 48 (13): 2427-2430.
- [6] Makwena, J.M., Simphiwe, M.N., Richard, M.M., Ilia, A.G. and James, D., 2004, Cyclopentadienylnickel Thiolate Complexes: Synthesis, Molecular Structures and Electrochemical Detection of Sulfur Dioxide Adducts, *J. Organomet. Chem.* 689 (2): 387-394.
- [7] Bartlett, M., Carfon, S., Collely, N.G., Harding, D.J., Hayward, D., Orpen, A.G., Ray, C.D. and Rieger, P.H., 1999, Structure and Bonding in the d⁴/d³ Alkyne Redox Pairs [WX(CO)(MeC=CMe)Tp]^z (X = F, Cl, Br and I; z = 0 and 1): Halide Stabilisation of Electron Deficient Metal Alkyne Complexes, *Chem. Commun.* 23: 2403-2404.

- [8] Mats, T., Jean-Rene, H. and Paul, H., 1998, Relative M-X Bond Dissociation Energies in 16-, 17- and 18- Electron Organotransition-metal Complexes (x = halide, H), *Chem. Commun.* 7: 765-766.
- [9] Jiří, P., Zdeněk, B., Miroslav, Š., Jaroslav, P. and Petr, Š., 2001, Preparation and Solid-state Characterization of Nickel(II) Complexes with 1'-(Diphenylphosphino)Ferrocenecarboxylic Acid, *New J. Chem.* 9(25): 1215-1220.
- [10] Guillaume, R., Jean-Noël, R., Anne-Laure, B., Lorenzo, S., Geneviève, B., Nadeschda, K., Marc, D., Joris, van S., Simon, P., Louis, R., Arnaud, M. and Talal, M., 2005, Very Large Ising-Type Magnetic Anisotropy in a Mononuclear Ni^{II} Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (12): 1876-1879.