

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5080400

ชื่อโครงการ: การศึกษาสารเร่งปฏิกิริยาชนิด นิกเกิลเฮไลด์ และ สารอนุพันธ์

ชื่อนักวิจัย: ผศ. ดร. สุภกร บุญยืน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

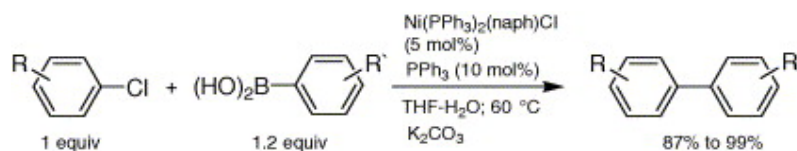
E-mail Address : chemistrytu@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 กรกฎาคม 2550 – 1 กรกฎาคม 2552 (กรกฎาคม 2556)

สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีนมักถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด cross-coupling reaction อย่างแพร่หลาย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ and SCN) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง NiX_2 และ PPh_3 ซึ่งให้ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 62-81% และ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ให้ผลผลิตสูงที่สุด จากการตรวจวัดโดย uv-vis spectroscopy ใน toluene พิกเก็ตที่มีลักษณะเรียบ แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณี $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000 cm^{-1} สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ตามลำดับ ^1H NMR spectroscopy ของ สารประกอบ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ แสดงการหมุนของโปรตรอนในกลุ่มฟีนอลอย่างอิสระและมีแนวโน้มหยุดหมุนเมื่อเปลี่ยนหมู่เกาะเป็น Br และ I ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอิทธิพลที่แตกต่างกันของกลุ่มเฮไลด์ที่ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ และโซเดียมไนไตรท์ทำให้เกิดการแทนที่ halide โดย NO ได้ $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ or SCN) ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 36-56% ^1H NMR spectroscopy แสดงการหยุดหมุนอย่างสมบูรณ์ของโปรตรอนในกลุ่มฟีนอล นอกจากนี้ผลวิเคราะห์ทาง IR spectroscopy ของ $[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ แสดง V_{NO} ตำแหน่ง 1638 และ 1745 cm^{-1} ตามลำดับ

ในงานวิจัย สนใจศึกษาการใช้โลหะทรานซิชันชนิดนิกเกิล เป็นสารเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะปฏิกิริยาชนิด Grignard reagent และ Suzuki cross-coupling การใช้นิกเกิลเฮไลด์คอมเพล็กซ์ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (X =ธาตุหมู่ 7) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง vinyl grignard reagent และ cyclic ethers ในตัวทำละลาย THF ที่ 25 องศาเซลเซียส จะให้ผลผลิตเป็นสารประกอบแอลกอฮอล์โมเลกุลใหม่ มีร้อยละของผลผลิตในช่วง 60-80 เปอร์เซ็นต์ และยังสามารถใช้สารประกอบนิกเกิลเป็นสารเร่งปฏิกิริยาระหว่าง vinyl grignard reagent และ chlorosilanes ในสภาวะเดียวกับข้างต้น ซึ่งจะให้ผลผลิตเป็น 1,4-disilyl-2-butenes มีร้อยละของผลผลิตในช่วง 70-80 เปอร์เซ็นต์

นอกจากนั้นสารประกอบนิกเกิลยังมีศักยภาพที่จะใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา Suzuki cross-coupling แทน Pt และ Pd ซึ่งมีราคาแพง ดังเช่น ปฏิกิริยาระหว่าง aryl halides กับ aryl boronic acids โดยใช้ $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(1\text{-naph})\text{Cl}]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ผลผลิตเป็น biaryls สูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 1



แผนภาพที่ 1 (scheme1)

สารประกอบพอร์ไฟริน Tetraphenylporphyrin ligand (TPP) ได้ถูกติดตามและสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ โดยผ่านกระบวนการระหว่าง pyrrole และ benzaldehyde ในสภาวะการรีฟลักซ์ใน กรดพอร์ฟิโอนิก เพื่อให้ผลผลิตเป็นผลึกสีม่วงเข้ม โครงสร้างของพอร์ไฟริน ที่สังเคราะห์ได้ถูกยืนยันด้วยวิธี ^1H NMR spectroscopy จากการศึกษาด้วย UV-Visible Spectroscopic ให้ผลการดูดกลืนแสง ของสารดังกล่าว จำนวน 4 ค่าการดูดกลืนในแสงช่วง ตามมองเห็น visible region

การดูดกลืนแสงของสารดังกล่าวจะได้รับผลกระทบอย่างเด่นชัดเมื่อเติมโลหะในโครงสร้างของพอร์ไฟริน ในงานวิจัยได้สนใจศึกษาเติมไอออนของ Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} และ Zn^{2+} ใน TPP ซึ่งผลการติดตามค่าการดูดกลืนแสงให้ค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่นที่ตำแหน่ง 521, 513, 544, 527, 558 nm, ตามลำดับ ผลการศึกษายืนยัน ถึงปริมาณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสารประกอบ จากผลวิจัยพบว่า Ni-TPP ได้ถูกเปรียบเทียบกับ Ni-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca 4,11-diene perchlorate [Ni-1] ค่าการดูดกลืนแสงของ [Ni-1] ให้ผลใกล้เคียงกับ Ni-TPP ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจาก โครงสร้างสี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar) ที่คล้ายกัน

คำหลัก : นิกเกิลเฮไลด์คอมเพล็กซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP พอร์ไฟริน

Abstract

Project Code : MRG5080400

Project Title : The Chemistry of Nickel Halide Complexes and Their Derivatives

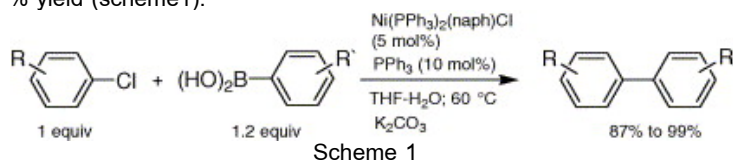
Investigator : Asst. Prof. Dr. Supakorn Boonyuen

Project Period : July 2, 2007 – July 1, 2009 (July 2013)

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} .

Transition metal such as Nickel complexes can act as catalyst in Grignard reagent or Suzuki cross-coupling reaction. The reaction between vinyl grignard reagent and cyclic ethers are catalyzed by nickel halide complexes, in which the THF is a solvent at 25 °C. The large molecules of alcohol with 60–80 % yield are the products from indicated reaction. Furthermore, the reaction between vinyl grignard reagent and chlorosilanes in the same mentioned condition yield 1,4-disilyl-2-butenes with 70–80 %.

Nickel complexes are commonly used as a catalyst in many organic synthesis applications and its have potential to replace Pt and Pd molecule in Suzuki cross-coupling reaction. The reaction between aryl halides and aryl boronic acids, of which $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(1\text{-naph})\text{Cl}]$ as a catalyst, is the representative example. Biaryls are found as a final product with 96 % yield (scheme1).



Tetraphenylporphyrin ligand (TPP) was synthesized from a reaction of pyrrole with benzaldehyde in propionic acid to yield dark purple crystals. Its structure was confirmed by ^1H NMR spectroscopy. UV-Visible Spectroscopic study showed that the ligand processes four absorption bands in the visible region. These bands were significantly affected by the metal ions both in terms of the positions as well as the intensities of the peaks. Addition of metal ions, from Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} to Zn^{2+} into TPP showed maximum absorption peaks at 521, 513, 544, 527, 558 nm, respectively, suggesting the electron density in the metal TPP complexes. The Ni-TPP will be compared with the macrocyclic of Ni-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca 4,11-diene perchlorate [Ni-1]. The absorption peak of nickel macromolecule showed similar pattern as observed in Ni-TPP, due to the same molecular geometry (square planar).

Keywords: Nickel halide complexes, catalysed, TPP porphyrin