

ABSTRACT

Project Code: MRG5580117

Project Title: Mechanistic Study of Nickel-Catalyzed C-O Bond Activation in Hydrogenolysis of Aryl Ethers by Density Functional Theory: A Potential Application for Lignin Degradation of Biomass

Investigator: Assist. Prof. Panida Surawatanawong

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University

E-mail: panida.sur@mahidol.ac.th

Project Period: 2 years

Catalysts for aromatic C-O bond activation can be potentially used for lignin degradation process. We investigated the mechanisms for the hydrogenolysis C-O bond activation of diphenyl ether by the nickel complex with *N*-heterocyclic carbene (SIPr) to obtain benzene and phenol as products. According to the calculation, the Ni(COD)₂ precursor undergoes SIPr ligand substitution to form Ni(SIPr)(η^6 -PhOPh), which can easily rearrange to Ni(SIPr)(η^2 -PhOPh), the active species for C-O bond activation.

The catalytic reaction includes three basic steps: (i) oxidative addition of Ni(SIPr)(η^2 -PhOPh) to form [Ni(SIPr)(OPh)(Ph)]⁰, (ii) σ -bond metathesis, in which H₂ binds to the nickel to form [Ni(SIPr)(OPh)(Ph)(H₂)]⁰, then the phenol (or benzene) is eliminated, and (iii) reductive elimination of the benzene (or phenol) and binding of PhOPh to regenerate Ni(SIPr)(η^2 -PhOPh). Diphenyl ether is not only a substrate but also serves as ligand to stabilize Ni-SIPr complex. The rate determining step is found at the oxidative addition (+24 kcal/mol).

The oxidative addition step was calculated for diaryl ether with trifluoromethyl electron withdrawing group (PhOC₆H₄CF₃). According to the free energy barrier, the C-O bond activation at the carbon adjacent to the aryl ring with electron withdrawing substituent is favorable, in agreement with the experiment that the major products are phenol and trifluoromethylbenzene. The hydrogenation products, e.g., cyclohexane, cyclohexadiene, were not observed in the experiment. We also showed that the hydrogenation of benzene via Ni(SIPr)(η^2 -C₆H₆) requires high energy barrier (+40 kcal/mol).

Keywords: Nickel, N-Heterocyclic Carbene, C-O Bond Activation, Hydrogenolysis, Density Functional Theory,

รหัสโครงการ: MRG5580117

ชื่อโครงการ: การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนในปฏิกิริยาไฮโดรเจนโนไลซิสของแอริลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยวิธีทางเคมีคำนวณเพื่อหาความเป็นไปได้ในการย่อยสลายสารชีวมวลลิกนิน

ชื่อนักวิจัย: ผศ.ดร.พนิดา สุรวัฒนาวงศ์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

อีเมล: panida.sur@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนสามารถนำไปสู่ประโยชน์ในการย่อยสลายสารชีวมวลลิกนินได้ เราได้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนโนไลซิสของไดฟีนิลอีเทอร์ให้เป็นเบนซีนกับฟีนอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสารเชิงซ้อนนิกเกิลกับเอ็นเฮเทอโรไซคลิกคาร์บินลิแกนด์ (SIPr) จากการศึกษาคำนวณพบว่า ตัวเริ่มต้น $\text{Ni}(\text{COD})_2$ สามารถแลกเปลี่ยนลิแกนด์กับ SIPr เกิดเป็น $\text{Ni}(\text{SIPr})(\eta^6\text{-PhOPh})$ ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็น $\text{Ni}(\text{SIPr})(\eta^2\text{-PhOPh})$ ได้ง่าย โดย $\text{Ni}(\text{SIPr})(\eta^2\text{-PhOPh})$ เป็นโมเลกุลสำคัญต่อการสลายพันธะ C-O กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีสามขั้น คือ (i) ออกซิเดทีฟแอดดิชัน (oxidative addition) ของ $\text{Ni}(\text{SIPr})(\eta^2\text{-PhOPh})$ เกิดเป็น $[\text{Ni}(\text{SIPr})(\text{OPh})(\text{Ph})]^0$, (ii) ซิกมาบอนด์เมตาเทซิส (σ -bond metathesis) โดย H_2 จับกับนิกเกิลเกิดเป็น $[\text{Ni}(\text{SIPr})(\text{OPh})(\text{Ph})(\text{H}_2)]^0$ จากนั้นฟีนอล (หรือเบนซีน) ถูกกำจัดออกไป, (iii) รีดักทีฟอีลิมีเนชัน (reductive elimination) ของเบนซีน (หรือฟีนอล) และจับกับไดฟีนิลอีเทอร์ เกิดเป็น $\text{Ni}(\text{SIPr})(\eta^2\text{-PhOPh})$ อีกครั้ง จะเห็นได้ว่าไดฟีนิลอีเทอร์ไม่เพียงแต่เป็นสารตั้งต้น ยังทำหน้าที่ช่วยให้สารเชิงซ้อน Ni-SIPr มีความเสถียรด้วย เราพบว่า ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ ขั้นตอนการเกิดออกซิเดทีฟแอดดิชัน (+24 kcal/mol)

เมื่อศึกษาเพิ่มเติมในการเกิดออกซิเดทีฟแอดดิชันของไดแอริลอีเทอร์ที่มีหมู่ไตรฟลูออโรเมทิลเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน ($\text{PhOC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$) พบว่า การสลายพันธะ C-O ที่ตำแหน่งใกล้กับวงแอริลที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนเกิดได้ที่พลังงานต่ำกว่า สอดคล้องกับผลการทดลองที่พบผลิตภัณฑ์หลัก คือ ฟีนอลและไตรฟลูออโรเมทิลเบนซีน นอกจากนี้เราได้ศึกษาการเกิดไฮโดรจิเนชันของเบนซีน เริ่มจาก $\text{Ni}(\text{SIPr})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)$ พบว่า ปฏิกิริยาต้องข้ามผ่านพลังงานที่สูงมาก (+40 kcal/mol) จึงสอดคล้องกับผลการทดลองที่ไม่พบผลิตภัณฑ์จากการเกิดไฮโดรจิเนชัน เช่น ไฮโคลเฮกซะไดอิน หรือไฮโคลเฮกเซน

คำหลัก: นิกเกิล, เอ็นเฮเทอโรไซคลิกคาร์บิน, การสลายพันธะคาร์บอนออกซิเจน, ไฮโดรเจนโนไลซิส, ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น