รายงานผลการวิจัย
ทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช

เรื่อง

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์และโมลิบเดนัมที่มีลิแกนด์ไอโซพรีนิล

โดย

วท
วท 15
009124

วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์

ธันวาคม 2539

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์และโมลิบเดนัม ที่มีลิแกนด์ไอโซพรีนิล

โดย

วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์

ธันวาคม 2539

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17988214 27 ส.ค. 2542

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ริชาร์ด ดี เอินส์ท แห่งภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยยูทาห์ ในความอนุเคราะห์สารตั้งต้นบางชนิด และในการวิเคราะห์สาร รวมทั้งให้คำปรึกษาในโครงการนี้ ขอขอบคุณ คุณอาภาพร ปริตรานันท์ ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการช่วยเตรียมลิแกนด์ไอโซพรีนิล

โครงการวิจัยนี้ได้รับเงินอุดหนุนจากเงินทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปี 2538 ผู้วิจัยขอขอบคุณ มา ณ ที่นี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการวิจัย การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์และโมลิบเดนัมที่มีลิแกนด์ไอโซพรีนิล

ชื่อผู้วิจัย วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ ธันวาคม 2539

บทคัดย่อ

สามารถเตรียมลิแกนด์ไอโซพรีนิล ด้วยการใช้ไอโซพรีนที่มีราคาถูกเป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาหลายขั้นตอนได้เป็นอิพอกไซด์ แอลกอฮอล และไอโซพรีนิลโบรไมด์ ตามลำดับ ใช้ลิแกนด์ไอโซพรีนิลในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์และโมลิบเดนัม ลิแกนด์นี้มีลักษณะคล้ายลิแกนด์เพนทาไดอีนิลและอัลลิล นั่นคือสามารถเกิดพันธะกับโลหะได้หลายแบบ ตัวอย่าง เช่น η^1, η^3 หรือη^5 จากข้อมูลการวิเคราะห์สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ NMRและ IR พบว่า ในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์และโมลิบเดนัม ลิแกนด์ไอโซพรีนิลเกิดพันธะกับโลหะในลักษณะที่เรียกว่าη^3 นั่นคือ คาร์บอนสามอะตอมของลิแกนด์เกิดพันธะกับโลหะ สูตรเคมีของสารที่สังเคราะห์คือ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$, $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$ และ$Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$ การทดลองเปลี่ยนลักษณะการเกิดพันธะจากη^3 เป็น η^5 ไม่ประสบความสำเร็จ สูตรของสารยังได้รับการยืนยันด้วยการวิเคราะห์ธาตุและแมสสเปกโทรสโคปี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Project Title:	Syntheses of Cobalt and Molybdenum Complexes Containing Isoprenyl Ligands
Name of the Investigator:	Wimonrat Trakarnpruk
Year:	December 1996

Abstract

Isoprenyl ligand can be prepared using cheap isoprene as a starting material via multistep preparation, resulting in epoxide, alcohol and isoprenyl bromide, respectively. Isoprenyl ligand was used in the syntheses of cobalt and molybdenum complexes. This ligand is similar to pentadienyl and allyl ligand. That is it can bind to a metal in different bonding modes, for example, η^1, η^3 or η^5. From analytical data of the synthesized complexes using spectroscopic techniques, e.g. NMR and IR, it was found that in cobalt and molybdenum complexes, the isoprenyl ligand binds to the metal in the so-called η^3 fashion, that is, three carbon atoms of the ligand bind to the metal. The chemical formula of the synthesized complexes are: $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$, $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$ and $Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$. Experiments to convert the η^3 binding mode to η^5 were not successful. The formular of the complex was also confirmed by elemental analysis and mass spectroscopy.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อไทย	iii
บทคัดย่ออังกฤษ	iv
สารบัญ	v
รายการตารางประกอบ	vii
รายการภาพประกอบ	viii
รายการคำย่อและสัญลักษณ์	ix
บทที่ 1 บทนำ	
คำนำ	1
ลิแกนด์อัลลิล ไซโคลเพนทาไดอีนิล และเพนทาไดอีนิล	1
ลิแกนด์ไอโซพรีนิล	2
การเกิดพันธะระหว่างลิแกนด์ไอโซพรีนิลกับโลหะ	3
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	5
ขอบเขตของงานวิจัย	6
บทที่ 2 การทดลอง	
สารเคมี	7
อุปกรณ์	8
วิธีการทั่วไป	8
การสังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิล	8

การสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของ
สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์
$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$ 10
$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$ 11
การสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของ
สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโมลิบเดนัม
$Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$ 11
บทที่ 3 ผลการทดลองและสรุป
ผลการสังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิล 13
ผลการสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของ
สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์ 14
ผลการสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของ
สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโมลิบเดนัม 21
สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง 25
ข้อเสนอแนะ 27
เอกสารอ้างอิง 28
ภาคผนวก 31

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่ จุฬ
ว 15
เลขทะเบียน 009124
วัน.เดือน.ปี 21 ส.ค. 40

รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
3.1	การวิเคราะห์สาร $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$	15
3.2	IR สเปกตรัม (Nujol mull, cm^{-1})ของ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$	15
3.3	^1H NMR (ในdeuterated toluene)ของ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$	16
3.4	^{13}C NMR (ในdeuterated toluene)ของ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$	16
3.5	การวิเคราะห์สาร $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$	18
3.6	IR สเปกตรัม (Nujol mull, cm^{-1})ของ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$	19
3.7	^1H NMR (ในdeuterated methylene chloride)ของ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$	19
3.8	^{13}C NMR (ในdeuterated methylene chloride)ของ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$	20
3.9	การวิเคราะห์สาร $Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$	22
3.10	MS (EI, 30 eV)ของ $Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$	23
3.11	IR สเปกตรัม (Nujol mull, cm^{-1})ของ $Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$	23
3.12	$^{13}C\{H\}$ NMR (ในdeuterated benzene)ของ $Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$	24

รายการภาพประกอบ

รูปที่		หน้า
1	ก) η^1-η^3 interconversionในอัลลิล และ ข) η^1-η^3-η^5 interconversionในไซโคลเพนทาไดอีนิล ค) η^1-η^3-η^5 interconversionในเพนทาไดอีนิล	2
2	เปรียบเทียบลิแกนด์ (a) ไอโซพรีนิล (b) อัลลิล และ (c) เพนทาไดอีนิล	3
3.	ลักษณะการเกิดพันธะของลิแกนด์ไอโซพรีนิลกับโลหะเป็นแบบ η^1, η^3หรือ η^5	3
4	พลังงานเรโซแนนซ์ดีโลคัลไลเซชัน(resonance delocalization energy) สำหรับลิแกนด์เพนทาไดอีนิล	4
5	สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ที่มีลักษณะโครงร่างที่คล้ายคลึงกับไอโซพรีนิล	5
6	แผนภาพการสังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิล	13
7	ไอโซเมอร์ของสารประกอบเชิงซ้อนโมลิบเดนัม	25

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการคำย่อและสัญลักษณ์

CH_3CN		= อะซิโตไนทริล
cm^{-1}		= หน่วยreciprocal centimeter
C_5H_5 หรือ Cp		= ไซโคลเพนทาไดอีนิล
EI		= electron impact
eV		= หน่วยอิเล็กตรอนโวลต์
η		= eta, ตัวยก(superscript)แสดงจำนวนของคาร์บอนในลิแกนด์ที่พันธะกับโลหะ
Hz		= เฮิรท์ซ
IR		= อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี
	vs	= very strong
	s	= strong
	m	= medium
	mw	= medium weak
	w	= weak
	br	= broad
	sh	= shoulder
$\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}$		= ไอโซพรีนิล
J		= ค่าคงที่การควบคู่
MS		= แมสเปกโทรสโคปี
m/z		= อัตราส่วนมวลต่อประจุ
μ		= bridging

NMR		= นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์
	s	= singlet
	d	= doublet
	t	= triplet
	m	= multiplet
π		= pi bonding
ppm		= ส่วนในล้านส่วน(part per million)
THF		= เททราไฮโดรฟิวราน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

คำนำ

สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะอินทรีย์ (organometallics) คือสารที่ประกอบด้วยส่วนที่เป็นโลหะและส่วนที่มาจากสารอินทรีย์ โดยต้องมีพันธะระหว่างโลหะและสารอินทรีย์[1] พบว่าสารอินทรีย์ที่อยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะอินทรีย์แสดงสมบัติทางเคมีและกายภาพที่ต่างออกไปจากสารอินทรีย์อิสระ ได้มีการนำสารดังกล่าวมาใช้ในการสังเคราะห์สาร ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรม ได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแพลเลเดียม และแพลทินัมซึ่งมีราคาแพง[2]

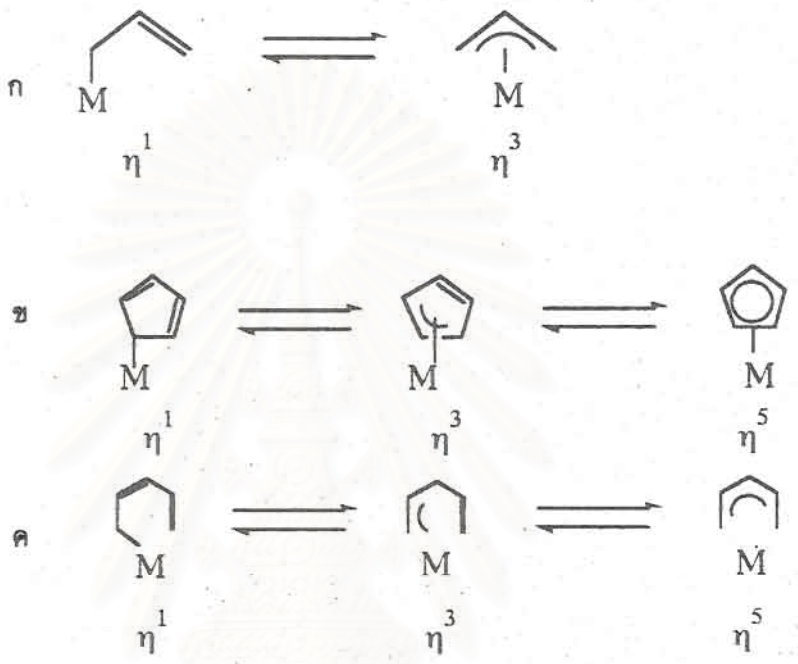
ในสารประกอบเชิงซ้อนโลหะอินทรีย์ ส่วนที่มาจากสารอินทรีย์ที่เรียกกันทั่วไปว่าลิแกนด์นั้นมีอยู่หลายชนิด ได้แก่ ลิแกนด์อัลลิล ลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดอีนิล ลิแกนด์เพนทาไดอีนิล และลิแกนด์ไอโซพรีนิล ลิแกนด์สามชนิดแรกมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ได้มีการใช้ในการสังเคราะห์สารในการเร่งปฏิกิริยาบางชนิด[2-3] สำหรับลิแกนด์ไอโซพรีนิลยังมีผู้ศึกษาไม่มากนัก

ลิแกนด์ไอโซพรีนิลได้มาจากไอโซพรีน(หรือที่เรียกกันว่าเมธิลบิวทาไดอีน) มีความสำคัญในการเป็นหน่วยสร้าง (building block)ในยางธรรมชาติ สารในพืชและสัตว์ ตัวอย่างเช่น เทอร์พีน(terpenes)ซึ่งพบในน้ำมันของพืช[4]

ลิแกนด์อัลลิล ไซโคลเพนทาไดอีนิล และเพนทาไดอีนิล

ลิแกนด์อัลลิล ไซโคลเพนทาไดอีนิลและเพนทาไดอีนิลในสารประกอบเชิงซ้อนโลหะอินทรีย์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลายประเภท ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการควบคู่(coupling)[5], ปฏิกิริยาโลหะเปลือย(naked metal)[6] เนื่องจากลิแกนด์ดังกล่าวมีความสามารถในการเปลี่ยนลักษณะการเกิดพันธะกับโลหะ ที่เรียกว่าเกิด η^1-η^3 interconversionในอัลลิล หรือ

η^1-η^3-η^5 interconversionในไซโคลเพนทาไดอีนิลหรือเพนทาไดอีนิล ดังแสดงในรูปที่1 (ตัวอย่าง η^3 หมายถึง มีคาร์บอนสามอะตอมจับกับโลหะ)



รูปที่ 1 ก) η^1-η^3 interconversionในอัลลิล และ
ข) η^1-η^3-η^5 interconversionในไซโคลเพนทาไดอีนิล
ค) η^1-η^3-η^5 interconversionในเพนทาไดอีนิล

<u>ลิแกนด์ไอโซพรีนิล</u>

ลิแกนด์ไอโซพรีนิลมีลักษณะคล้ายกับลิแกนด์อัลลิลและลิแกนด์เพนทาไดอีนิลผสมกัน กล่าวคือ อาจพิจารณาว่าเป็น 2-ไวนิลซับซิทิวเท็ดอัลลิล(2-vinyl substituted allyl) และเป็นไอโซเมอร์ของเพนทาไดอีนิล โดยมีห้าอะตอมของคาร์บอนเช่นเดียวกัน ดังรูปที่2

(a)

(b)

(c)

รูปที่2 เปรียบเทียบลิแกนด์ (a) ไอโซพรีนิล
(b) อัลลิล และ (c) เพนทาไดอีนิล

<u>การเกิดพันธะระหว่างลิแกนด์ไอโซพรีนิลกับโลหะ</u>

ลิแกนด์ไอโซพรีนิลเกิดพันธะกับโลหะได้หลายลักษณะ กล่าวคือเป็น η^1 η^3 หรือη^5 ดังแสดงในรูปที่ 3 และสามารถเปลี่ยนลักษณะการเกิดพันธะกับโลหะไปมาได้

η^1 η^3 η^5

รูปที่3 ลักษณะการเกิดพันธะของลิแกนด์ไอโซพรีนิลกับโลหะ เป็นแบบ η^1 η^3 หรือη^5

จากการที่ลิแกนด์ไอโซพรีนิลมีลักษณะของลิแกนด์อัลลิลและเพนทาไดอีนิลผสมกัน และสามารถเกิดพันธะกับโลหะได้หลายลักษณะดังกล่าวข้างต้น จึงเชื่อว่าจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับลิแกนด์ทั้งสองชนิดดังกล่าว

เมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์อัลลิล ลิแกนด์ไอโซพรีนิลมีความเสถียรต่อความร้อนมากกว่าและสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ไวกว่าลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดอีนิลหรือเพนทาไดอีนิล เนื่องจากในการเปลี่ยนลักษณะการเกิดพันธะจาก η^5เป็นη^3 มีการสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์น้อยกว่า ดังแสดงในรูปที่4

รูปที่ 4 พลังงานเรโซแนนซ์ดีโลคัลไลเซชัน(resonance delocalization energy) สำหรับลิแกนด์เพนทาไดอีนิล

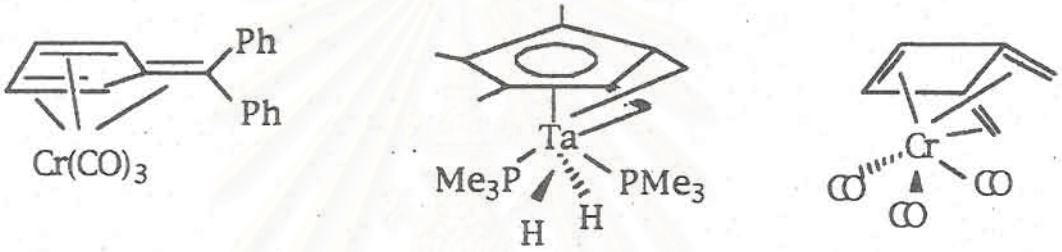
มีรายงานการสังเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ของลิแกนด์ไอโซพรินิลไม่มากนัก ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่ไม่ใช่โลหะแทรนซิชัน ได้แก่ โพแทสเซียม ซิลิกอน สังกะสี โบรอน[7] สารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้มีการเกิดพันธะระหว่างโลหะกับคาร์บอนเพียงหนึ่งอะตอม สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีพันธะระหว่างโลหะกับคาร์บอนห้าอะตอม ได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก ซึ่งปรากฏว่าสารดังกล่าวไม่เสถียร ที่อุณหภูมิห้อง ลิแกนด์ไอโซพรีนิลในสารดังกล่าวเปลี่ยนรูปเป็นไทรเมธิลีนมีเธน[8] จึงไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ เนื่องจากมันเสถียรที่อุณหภูมิต่ำมาก

นอกจากนี้ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันที่ได้มีการสังเคราะห์แล้ว ได้แก่ $Ru(C_5Me_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$[9] ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง $Ru(C_5Me_5)Br$ และC_5H_7Br ในสารประกอบนี้ คาร์บอนทั้งสามของไอโซพรีนิลเกิดพันธะกับ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูเทเนียม ความพยายามดึงอะตอมโบรมีนออกเพื่อให้คาร์บอนทั้งห้าอะตอมเกิดพันธะกับรูเทเนียมไม่ประสบผลสำเร็จ สารประกอบที่สังเคราะห์ได้ซึ่งคาร์บอนสี่อะตอมเกิดพันธะกับรูเทเนียมคือ $Ru(C_5Me_5)(\eta^4\text{-}C_5H_8)Cl$[10]

อย่างไรก็ตาม ได้มีรายงานการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันที่มีลิแกนด์ที่มีลักษณะโครงร่างที่คล้ายคลึงกันกับไอโซพรีนิล[11] ตัวอย่างเช่น สารประกอบเชิงซ้อนดังแสดงในรูปที่5 จึงทำให้เชื่อว่า สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันที่มีพันธะกับคาร์บอนทั้งห้าของลิแกนด์ไอโซพรีนิลน่าจะสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ และจะเกิดปฏิกิริยาที่น่าสนใจ



รูปที่ 5 สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ที่มีลักษณะโครงร่างที่คล้ายคลึงกันกับไอโซพรีนิล

<u>วัตถุประสงค์ของงานวิจัย</u>

เนื่องจากไอโซพรีนมีราคาถูก และลิแกนด์ไอโซพรีนิลมีลักษณะที่คล้ายกับลิแกนด์อัลลิลและเพนทาไดอีนิล คือสามารถเกิดพันธะกับโลหะได้หลายลักษณะ จึงเชื่อว่าลิแกนด์ไอโซพรีนิลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับลิแกนด์ทั้งสอง ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงต้องการ

1. ศึกษาวิธีการและสภาพที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิลในรูปของโบรไมด์

2. ศึกษาวิธีการและสภาพที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์และโมลิบเดนัมที่มีลิแกนด์ไอโซพรีนิล

3. ตรวจสอบเอกลักษณ์(characterize)สารที่สังเคราะห์ได้ เพื่อให้เข้าใจถึงลักษณะการเกิดพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์ไอโซพรีนิล

ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิลโบรไมด์

2. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

2.1 สารประกอบเชิงซ้อนโลหะโคบอลต์

2.2 สารประกอบเชิงซ้อนโลหะโมลิบเดนัม

3. ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปี ได้แก่ IR, NMR, MS และยืนยันสูตรของสารด้วยการวิเคราะห์ธาตุ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การทดลอง

<u>สารเคมี</u>

(AR grade, ซื้อจากบริษัทFluka):

ไอโซพรีน(isoprene)

เอ็น-โบรโมซัคซินิมีด(NBS)

ไดเอธิลอีเธอร์(diethyl ether)

เททราไฮโดรฟิวราน(THF)

เมทิลีนคลอไรด์(methylenechloride)

อะซิโตไนทริล(acetonitrile)

แมกนีเซียมซัลเฟท(magnesium sulphate)

โซเดียมไฮดรอกไซด์(sodium hydroxide)

โซเดียมไบคาร์บอเนท(sodium bicarbonate)

นอร์มัล-บิวทิลลิเธียม(n-butyl lithium)

ไดไอโซโพรพิลเอมีน(diisopropylamine)

โซเดียม(sodium)

ซิลเวอร์เททราฟลูออโรบอเรท(silver tetrafluoroborate)

เบนโซฟีโนน(benzophenone)

ไทรเมทิลฟอสฟีน(trimethylphosphine)

เพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีน(pentamethylcyclopentadiene)

โพแทสเซียม(potassium)

ฟอสฟอรัสไทรโบรไมด์(phosphorus tribromide)

ซีไลท์(Celite)

ไอโซโพรพานอล(isopropanol)

(ที่ได้รับความอนุเคราะห์จาก ศาสตราจารย์ ดร. ริชาร์ด เอินสท์ มหาวิทยาลัยยูทาห์ สหรัฐอเมริกา):

ไซโคลเพนทาไดอีนิลบิส(เอทิลีน)โคบอลต์(cyclopentadienyl bis(ethylene)cobalt)

บิส(เบนซิน)โมลิบเดนัม(bis(benzene)molybdenum)

อุปกรณ์

Schlenk line

เครื่องหาจุดหลอมเหลว (Melting point apparatus)

เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์(Infrared Spectrometer)

เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

เครื่องระเหยสุญญากาศ (Rotatory Evaporator)

เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer)

วิธีการทั่วไป

ตัวทำละลายต่างๆทำให้แห้งโดยการรีฟลักซ์ในแก๊สไนโตรเจนโดยมีสารดูดความชื้นที่เหมาะสม ได้แก่ เททราไฮโดรฟิวรานกลั่นจากสารละลายสีม่วงของโซเดียมผสมกับเบนโซฟีโนน

ในการทำปฏิกิริยาส่วนใหญ่ทำโดยใช้เทคนิคSchlenk โดยการทำเป็นสุญญากาศ และผ่านแก๊สไนโตรเจน

การสังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิล

ประกอบด้วยขั้นตอน 3 ขั้น[12] ดังนี้

ขั้นที่1 การเตรียม3-Methyl-3,4-oxido-1-butene

ให้ผสมไอโซพรีน 76.1 กรัม (1.12 โมล)กับน้ำ 250 มิลลิลิตร โดยคนอย่างแรง ได้เป็นอิมัลชัน ให้ควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 0° ซ โดยใช้น้ำแข็ง เติมN-Bromosuccinimide 200 กรัม (1.12 โมล) อย่างช้าๆลงไปภายในช่วงเวลาครึ่งชั่วโมง หลังจากนั้น ทำาการคนต่อไปอีกเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 0° ซทำการแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากชั้นน้ำโดยใช้กรวยแยก เก็บชั้นสารอินทรีย์ไว้ สกัดสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำด้วยอีเธอร์ แล้วเก็บรวมกับชั้นสารอินทรีย์ เติมสารดูดความชื้นแมกนีเซียมซัลเฟท หลังจากนั้น ทำการระเหยตัวทำละลายอีเธอร์ออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ ได้น้ำมันสีเหลือง(bromohydrin)ซึ่งมีsuccinimideปนอยู่ ให้กรองออกโดยใช้กระดาษกรอง น้ำหนักของbromohydrin 120 กรัม (65%)

เติมbromohydrinที่ได้ลงไปในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 30% จำนวน 300 กรัม ทำการคนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 0° ซแยกชั้นสารอินทรีย์ออกโดยใช้กรวยแยก สกัดสารที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำด้วยอีเธอร์ เติมสารดูดความชื้นแมกนีเซียมซัลเฟท ทิ้งไว้ค้างคืน แล้วทำการกลั่นลำดับส่วนโดยใช้vigreux column เก็บสารที่กลั่นออกมาที่ 78-81° ซ ซึ่งเป็น epoxide (22 กรัม, ผลได้เท่ากับ 23.4%)

ขั้นที่2 การเตรียม2-Hydroxymethyl-1,3-butadiene

เตรียมlithium diisopropylamide(LDA)* 18.0 กรัม (0.168 โมล) ในอีเธอร์ 300 มิลลิลิตร แล้วเติมepoxide ที่เตรียมได้ข้างต้นจำนวน 11.0 กรัม(0.130 โมล) ลงไป ปฏิกิริยาคายความร้อน หลังจากทิ้งให้สารละลายเย็นลงที่อุณหภูมิห้อง ให้เทลงในสารละลายHCl 2.0 โมลาร์ จำนวน 200 มิลลิลิตร แยกสารอินทรีย์ออก สกัดสารที่เหลือในชั้นน้ำด้วยอีเธอร์ แล้วล้างด้วยสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนท 5%, และเติมแมกนีเซียมซัลเฟท ระเหยตัวทำละลายออกในสุญญากาศ เหลือน้ำมันสีน้ำตาลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์

(* การเตรียมlithium diisopropylamide(LDA))

เติมสารละลายนอร์มัล-บิวทิลลิเธียมในเฮกเซน 116 มิลลิลิตร (0.168 โมล) โดยใช้syringe ลงในขวดก้นกลมสามคอ ที่มีไดเอธิลอีเธอร์100 มิลลิลิตรที่ 0° ซ เติมไดไอโซโพรพิล เอมีน16.8 กรัม(0.168 โมล) และไดเอธิลอีเธอร์ 60 มิลลิลิตร คนเป็นเวลาประมาณ 10 นาที นำสารละลายนี้ไปใช้ทันที

ขั้นที่3 การเตรียม2-Bromomethyl-1,3-butadiene

ให้ละลายแอลกอฮอล์ที่ได้จากขั้นที่2 จำนวน 2 กรัม(0.0238 โมล) ในอีเธอร์ 50 มิลลิลิตร ทำให้เย็นโดยใช้น้ำแข็งปนเกลือ เติมฟอสฟอรัสไทรโบรไมด์ลงไปช้าๆโดยใช้ syringe คนที่อุณหภูมินี้เป็นเวลาครึ่งชั่วโมง หลังจากนั้น ทิ้งให้ถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการคนอีก2 ชั่วโมง สกัดสารอินทรีย์ด้วยอีเธอร์ ล้างด้วยสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนท 5% 100 มิลลิลิตร เติมแมกนีเซียมซัลเฟท ระเหยตัวทำละลายออก ได้สารของเหลว1.2 กรัม (ผลได้เท่ากับ 34 %)

การปรับปรุงวิธีการเตรียม 2-Bromomethyl-1,3-butadiene

ได้ทำทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น ยกเว้นใช้อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาที่ -78° ซ โดยใช้น้ำแข็งแห้งผสมไอโซโพรพานอล และพยายามไม่ให้สารถูกแสง โดยการห่อด้วยกระดาษสีดำ

การเสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$

ชั่งไซโคลเพนทาไดอีนิลบิส(เอทิลีน)โคบอลต์, $Co(C_5H_5)(C_2H_4)_2$ หนัก 0.30 กรัม (1.7 มิลลิโมล)ลงในขวดสองคอ โดยผ่านแก๊สไนโตรเจน เติมเททราไฮโดรฟิวราน 25 มิลลิลิตร ได้สารละลายสีแดง ทำให้เย็นที่ -78° ซ แล้วเติม2-Bromomethyl-1,3-butadiene(หรือไอโซพรีนิลโบรไมด์) 0.45 มิลลิลิตร (2.1 มิลลิโมล)โดยใช้syringe คนสารผสมและทิ้งไว้ให้ถึงอุณหภูมิห้อง คนไว้ค้างคืน สีของสารละลายกลายเป็นสีน้ำเงินเข้ม ระเหยตัวทำละลายออก ทำการสกัดของแข็งที่เหลือด้วยไดเอธิลอีเธอร์ กรองสารละลายสกัดผ่านแผ่นกรอง(frit)ที่มีชั้นCelite

ลดปริมาตรของสารละลายหลังการกรอง แช่ในตู้เย็น 1 วัน ได้ผลึกสีน้ำเงินเข้มที่เสถียรต่ออากาศของ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$ น้ำหนัก 0.20 กรัม (33.5% ผลได้)

ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทางกายภาพและด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ IR, NMR และการวิเคราะห์ธาตุ

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$

ชั่ง$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$ หนัก 0.15 กรัม (0.54 มิลลิโมล) ลงในขวดสามคอ โดยผ่านแก๊สไนโตรเจน เติมเททราไฮโดรฟิวราน 25 มิลลิลิตร ได้สารละลายสีน้ำเงิน ทำให้เย็นที่ -78° ซ แล้วเติมซิลเวอร์เททราฟลูออโรบอเรท ($AgBF_4$) 0.11 กรัม(0.54 มิลลิโมล)ในอะซิโตไนทริล 25 มิลลิลิตร ลงไปช้าๆด้วยadditional funnel คนสารผสมและทิ้งให้ถึงอุณหภูมิห้อง สีของสารละลายกลายเป็นสีแดงและมีตะกอนเกิดขึ้น หลังจากคนเป็นเวลาอีก 30 นาที ให้กรองผ่านแผ่นกรอง(frit)ที่มีชั้นCelite เพื่อกำจัดAgBrออก ลดปริมาตรของสารละลายลงให้เหลือประมาณครึ่งหนึ่ง แล้วเติมไดเอทิลอีเธอร์เพื่อให้เกิดตะกอนมากขึ้น เก็บไว้ที่อุณหภูมิ 0° ซ จะได้ผลึกสีแดงเมื่อแยกออกมีน้ำหนัก 0.52 กรัม (41.3%ผลได้)

ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทางกายภาพและด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ IR, NMR และการวิเคราะห์ธาตุ

<u>การสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโมลิบดีนัม</u>

$Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)\}PMe_3Br$

ชั่งบิส(เบนซิน)โมลิบดีนัม $Mo(C_6H_6)_2$ หนัก 0.5 กรัม (2.0 มิลลิโมล)ลงในขวดสามคอที่มีแก๊สไนโตรเจน เติมเททราไฮโดรฟิวราน 25 มิลลิลิตร สารผสมสีเขียวที่ได้ทำให้เย็นที่ -78° ซ แล้วเติม2-Bromomethyl-1,3-butadiene 0.45 มิลลิลิตร (2.1 มิลลิโมล) หลังจากนั้น เติมไทรเมทิลฟอสฟีน 2.1 มิลลิโมลโดยใช้syringe ตามลำดับ คนสารผสม10 นาที แล้วค่อยๆหยดสารละลายTHFของโพแทสเซียมเพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีนิลลงไปโดยใช้addition funnel สีของสารละลายเป็นสีม่วงเข้ม ทิ้งไว้ให้ถึงอุณหภูมิห้อง คนไว้ค้างคืน หลังจาก

นั้นระเหยตัวทำละลายออก ทำการสกัดของแข็งที่เหลือด้วยเททราไฮโดรฟิวรานผสมเฮกเซน กรองสารละลายสกัดผ่านแผ่นกรอง(frit)ที่มีชั้นCelite ลดปริมาตรของสารละลายหลังการกรอง เก็บในตู้เย็นจนได้ของแข็งสีเข้ม น้ำหนัก 0.49 กรัม (61.0% ผลได้)

ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทางกายภาพและด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ IR, NMR และMS

<u>การเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโมลิบเดนัม</u>

ได้ทำทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น แต่เติมreagent ในลำดับที่ต่างกัน กล่าวคือ เติมไทรเมทิลฟอสฟีนก่อน ตามด้วย2-Bromomethyl-1,3-butadiene แล้วจึงเติมโพแทสเซียมเพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีนิล

หลังการwork up เช่นเดียวกับข้างต้น ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทางกายภาพและด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ IR, NMR

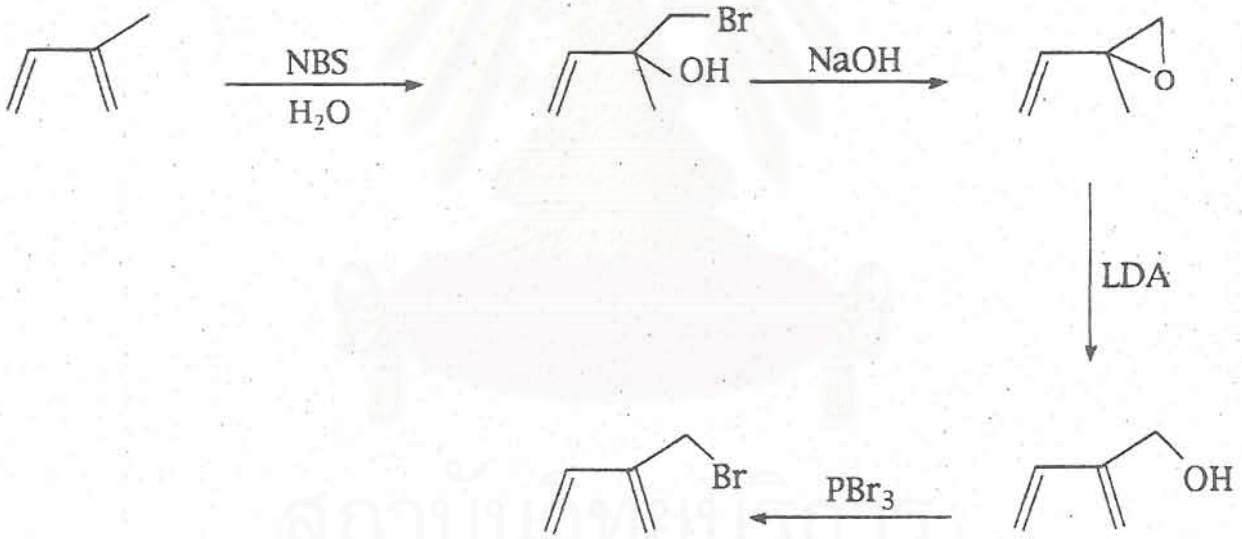
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ผลการทดลองและสรุป

<u>ผลการสังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิล</u>

สามารถสังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิลตามวิธีในเอกสารอ้างอิงได้สำเร็จ ด้วยปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่(rearrangement)ของ 3-methyl-3,4-oxido-1-butene(ซึ่งเริ่มต้นจากไอโซพรีน)ไปเป็น 2-hydroxymethyl-1,3-butadiene โดยใช้lithium diisopropylamide(LDA), ตามด้วยปฏิกิริยาโบรมิเนชันโดยใช้ฟอสฟอรัสไทรโบรไมด์ ดังแสดงในรูปที่ 6



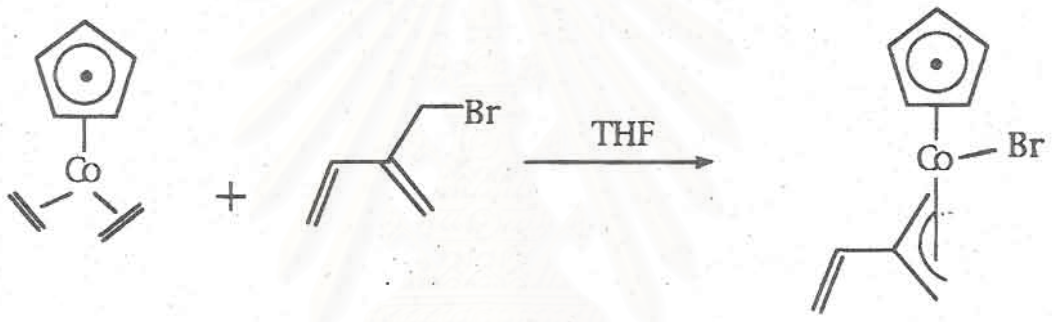
รูปที่ 6 แผนภาพการสังเคราะห์ลิแกนด์ไอโซพรีนิล

เนื่องจากวิธีการข้างต้น ให้%ผลได้โดยรวมทุกขั้นตอนที่ต่ำมาก จึงได้พยายามปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ(ที่ -78° ซ) ปรากฏว่า สามารถเพิ่ม%ผลได้ขึ้นอีกเล็กน้อย จาก 34% เป็น 39%

<u>การสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์</u>

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$

การเติม2-Bromomethyl-1,3-butadieneลงในสารละลาย THF ของ $Co(C_5H_5)(C_2H_4)_2$ และทิ้งให้ถึงอุณหภูมิห้อง เห็นการเปลี่ยนสีจากสีแดงเป็นม่วง ซึ่งแสดงว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้น หลังจากให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ทำการระเหยตัวทำละลายออก สกัดผลิตภัณฑ์ที่ได้และกรอง ได้ผลึกสีน้ำเงินเข้มของ$Co(C_5H_5)((\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)$ จุดหลอมเหลว100- 102° ชเสถียรต่ออากาศและสามารถเก็บไว้ในบรรยากาศแก๊สเฉื่อยได้หลายเดือนโดยไม่สลายตัว ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารนี้เป็นดังสมการข้างล่าง



การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$ ทางกายภาพ การวิเคราะห์ธาตุ และด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ IR, NMR ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.1-3.4

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.1

การวิเคราะห์สาร

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$

จุดหลอมเหลว (ในแก๊สไนโตรเจน)	การวิเคราะห์ธาตุ	
	%C	%H
	คำนวณจาก $CoC_{10}H_{12}Br$	
	(พบ)	
100- 102° ซ	44.27	4.47
	(43.90)	(4.66)

ตารางที่ 3.2

IR สเปกตรัม (Nujol mull, cm^{-1})ของ

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$

3080 (m)	2920 (vs, br)	1598 (w, sh)
1460 (s,br)	1405 (m)	1375 (m)
1218 (m)	1020 (m, sh)	820 (s, sh)

I17988214

ตารางที่ 3.3

^{1}H NMR (ในdeuterated toluene)ของ

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$

Chemical shift (ppm)	Multiplicity	จำนวนโปรตอน	ค่าคงที่การควบคู่ (Hz)	Assignment
5.3	dd	1	17, 10	H-4
5.2	d	1	17	$H\text{-}5_{trans}$
4.8	s	5	-	Cp
4.4	s	2	-	H1,3
4.2	d	1	10	$H\text{-}5_{cis}$
2.9	s	2	-	H1,3

ตารางที่ 3.4

^{13}C NMR (ในdeuterated toluene)ของ

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$

Chemical shift (ppm)	Multiplicity	ค่าคงที่การควบคู่ (Hz)	Assignment
139.5	d	157	C-4
114.7	t	160	C-5
103.9	s	-	C-2
85.8	d	181	Cp
52.0	t	160	C-1,3

ข้อมูลทางสเปกตรัมIR ปรากฏพีกการดูดกลืนที่ 1598 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ไวนิล

นอกจากนี้ สูตรของสารที่เสนอได้รับการยืนยันด้วยเทคนิค ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR กล่าวคือ ใน ^{1}H NMR สเปกตรัม เรโซแนนซ์จากโปรตอนในลิแกนด์ไอโซพรีนิลปรากฏที่ตำแหน่งบริเวณ downfield ได้แก่ 5.3 ppm เป็นเรโซแนนซ์ของโปรตอนตรงตำแหน่งตรงกลาง (internal)ของหมู่ไวนิล (H-4, J = 17, 10 Hz) ส่วน 5.2 และ 4.2 เป็นเรโซแนนซ์ของโปรตอนตรงตำแหน่งปลาย(terminal)ของหมู่ไวนิล($H\text{-}5_{trans}$ และ$H\text{-}5_{cis}$) ดังจะเห็นค่าการควบคู่ (coupling constant)กับH-4 (ซึ่งเท่ากับ 17, 10 Hz)ที่สอดคล้องกันด้วย สำหรับเรโซแนนซ์จาก Cp ปรากฏที่ 4.8 ppm. นอกจากนี้ ส่วนที่เป็นอัลลิลของลิแกนด์ไอโซพรีนิล ปรากฏเรโซแนนซ์ของโปรตอนexo และendo ดังนี้คือ เป็นsinglet ที่4.4 และ 2.9 ppm. ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการมีระนาบสมมาตร(mirror symmetry)ของโมเลกุล

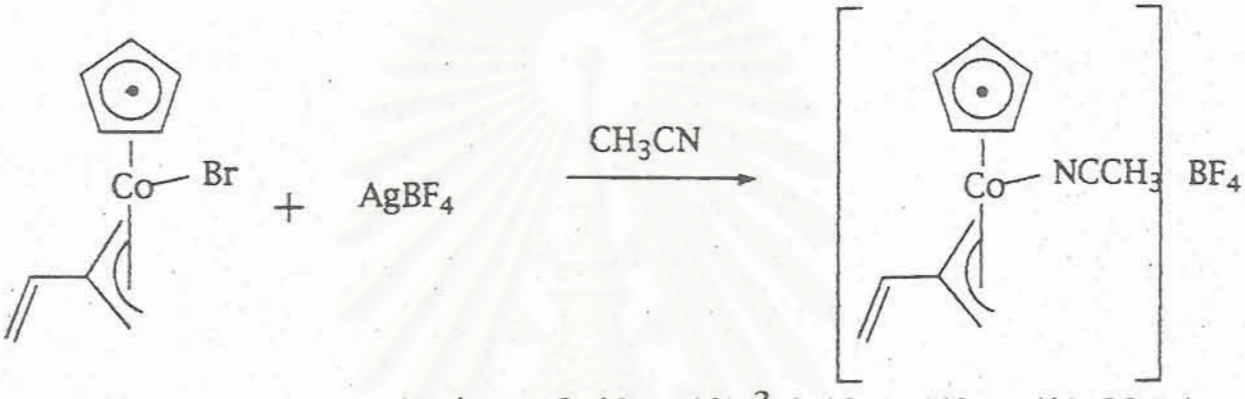
ใน ^{13}C NMR สเปกตรัม แสดงการมีหมู่ไวนิล คาร์บอนของหมู่ไวนิลปรากฏเป็น doulbetที่ 139.5 (C-4) และ 114.7 ppm.(C-5) สำหรับคาร์บอนของอัลลิลที่ยึดกับโลหะ (C-2)แสดงการเกิดupfield shift ปรากฏเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่ง 103.9 ppm. และคาร์บอนที่ตรงปลายของอัลลิล (C-1,3)ก็เกิดupfield shift เป็นtripletที่ 52.0 ppm. ส่วนเรโซแนนซ์ของไซโคลเพนทาไดอีนิลเป็นdoubletที่ 85.8 ppm. โดยมีค่าการควบคู่กับโปรตอนเท่ากับ 181 Hz.

ยิ่งกว่านั้น ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุ ได้พบ %คาร์บอน และ %ไฮโดรเจนที่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สูตรโมเลกุลที่เสนอคือ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 271.7

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$

ด้วยวัตถุประสงค์ที่ต้องการเปลี่ยนลักษณะการเกิดพันธะระหว่างลิแกนด์ไอโซพรีนิลและโลหะโคบอลต์จากη^3 ไปเป็นη^5 จึงได้ทำการทดลองดึงโบรไมด์ด้วยซิลเวอร์เททราฟลูออโรบอเรท โดยคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มี18 อิเล็กตรอนของไอโซพรีนิล

โคบอลต์แคทไอออน, $Co(C_5H_5)\{(\eta^5\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}[BF_4]$, ผลปรากฏว่า เมื่อเติมสารละลายของซิลเวอร์เททราฟลูออโรบอเรทลงไปในสารละลายของ $Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$ และตั้งทิ้งไว้ให้ถึงอุณหภูมิห้อง เกิดตะกอนและสีเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง หลังจากกรองตะกอนของซิลเวอร์โบรไมด์ออก และทำสารละลายให้เข้มข้นขึ้น พร้อมกับเติมไดเอทิลอีเธอร์ สารละลายขุ่น และได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีแดงที่มีจุดหลอมเหลว127-130° ซ (สลายตัว) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารเป็นดังสมการข้างล่าง



การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$ทางกายภาพ และด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ IR, NMR ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.5-3.8

ตารางที่ 3.5

การวิเคราะห์สาร

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$

จุดหลอมเหลว (ในแก๊สไนโตรเจน)
127-130° ซ (สลายตัว)

ตารางที่ 3.6

IR สเปกตรัม (Nujol mull, cm^{-1})ของ

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$

2920 (vs, br)	2340 (w, sh)	2297 (w, sh)
1602 (w)	1455 (vs)	1408 (m, sh)
1375 (s, sh)	1287 (m)	1100 (s, sh)
1050 (vs, br)	921 (s)	810 (s)

ตารางที่ 3.7

^1H NMR (ในdeuterated methylene chloride)ของ

$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$

Chemical shift (ppm)	Multiplicity	จำนวนโปรตอน	ค่าคงที่การควบคู่ (Hz)	Assignment
6.1	dd	1	17,10	H-4
5.8	d	1	17	H-5_{trans}
5.5	s	2	-	H-1,3
5.4	s	5	-	Cp
5.3	d	1	10	H-5_{cis}
2.4	s	2	-	H-1,3
2.2	s	3	-	CH_3CN

ตารางที่ 3.8

^{13}C NMR (ในdeuterated methylene chloride)ของ
$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(NCCH_3)[BF_4]$

Chemical shift (ppm)	Multiplicity	ค่าคงที่การควบคู่ (Hz)	Assignment
135.9	d	160	C-4
131.6	s	-	CH_3CN
118.4	t	160	C-5
106.5	s	-	C-2
87.4	m	183	Cp
53.0	t	168	C-1,3
4.7	q	128	CH_3CN

ข้อมูลทางสเปกตรัมIR ปรากฏพีกการดูดกลืนที่ 1602 cm^{-1} แสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้ยังมีหมู่ไวนิลในโมเลกุล นอกจากนี้ ยังปรากฏพีกที่ 2340 และ 2297 cm^{-1}ซึ่งอยู่ในช่วงความถี่ที่เป็นC≡N คิดว่ามาจากอะซิโตไนทริลที่ใช้เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยา สามารถยืนยันได้จากข้อมูลNMRดังจะได้กล่าวข้างล่าง

ข้อมูลทางเทคนิค^1H NMR และ ^{13}C NMR วิเคราะห์ได้ดังนี้คือ ใน^1H NMR สเปกตรัมมีลักษณะคล้ายคลึงกับสเปกตรัมของ$Co(C_5H_5)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}Br$ กล่าวคือ เรโซแนนซ์จากโปรตอนของหมู่ไวนิลปรากฏที่ 6.1 ppm. มีลักษณะเป็นdoublet of doublets โดยมีค่าคงที่การควบคู่เป็น 17, 10 Hz.ให้เป็นของH-4 เนื่องจากเกิดการควบคู่กับ $H\text{-}5_{trans}$และ$H\text{-}5_{cis}$ ตามลำดับ พีกที่5.8 ppm. มีลักษณะเป็นdoublet (J = 17 Hz) ให้เป็นของ$H\text{-}5_{trans}$ และพีกที่5.3 ppm. มีลักษณะเป็นdoublet (J = 10 Hz)ให้เป็นของ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

H-5_{cis} พีกดังกล่าวมานี้เกิดที่ตำแหน่งdownfield กว่าของโปรตอนในCo(C_5H_5){(η^3-2-(C_2H_3)(C_3H_4)}Br ซึ่งปรากฏที่ 5.3, 5.2 และ 4.2 ppm. ตามลำดับ แสดงว่าหมู่ไวนิลของลิแกนด์ไม่ได้เกิดพันธะกับโลหะโคบอลต์ดังที่คาดหมาย เนื่องจากว่า ถ้าเกิดพันธะกับโลหะโคบอลต์แล้วเรโซแนนซ์ของโปรตอนทั้งสามตำแหน่งควรเกิดupfield shift สำหรับส่วนที่เป็นอัลลิลของลิแกนด์ไอโซพรีนิลนั้น ยังคงมีระนาบสมมมาตรอยู่เช่นเดิม ดังจะเห็นได้จากเรโซแนนซ์ของโปรตอนH-1,3 exo และ endo ปรากฏที่5.5 และ 2.4 ppm.ตามลำดับ สำหรับเรโซแนนซ์จาก Cp ปรากฏที่ 5.4 ppm. สิ่งที่น่าสังเกตคือเกิดเรโซแนนซ์ที่ 2.2 ppm. ซึ่งจากอินทิเกรชันได้โปรตอนสามอะตอม จึงคิดว่าน่าจะเป็นโปรตอนจากอะซิโตไนทริล

การเสนอว่ามีอะซิโตไนทริลอยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนได้รับการสนับสนุนจาก^{13}C NMR สเปกตรัม ซึ่งปรากฏพีกที่ 4.7 ppm.มีลักษณะquartet (J = 128 Hz) และพีกที่ 106.5 ppm. มีลักษณะเป็นsinglet ซึ่งค่าเหล่านี้ใกล้เคียงกับค่าchemical shiftของอะซิโตไนทริลอิสระซึ่งปรากฏที่ 1.3 และ118.2 ppm. ดังนั้นจึงแสดงว่าลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับโลหะโคบอลต์คืออะซิโตไนทริล ไม่ใช่หมู่ไวนิลของลิแกนด์ไอโซพรีนิล ดังจะยืนยันได้อีกทางหนึ่งจากเรโซแนนซ์ของคาร์บอนในหมู่ไวนิลที่ 135.9 และ 118.4 ppm. ซึ่งให้เป็นของ C-4 และC-5 ตามลำดับ ซึ่งอยู่downfield และเรโซแนนซ์จากอัลลิลของลิแกนด์ที่ 53.0 ppm. ซึ่งให้เป็นของC-1,3 และ 104.1 ppm.ซึ่งให้เป็นของC-2 ส่วนเรโซแนนซ์ของไซโคลเพนทาไดอีนิลอยู่ที่ 87.4 ppm.

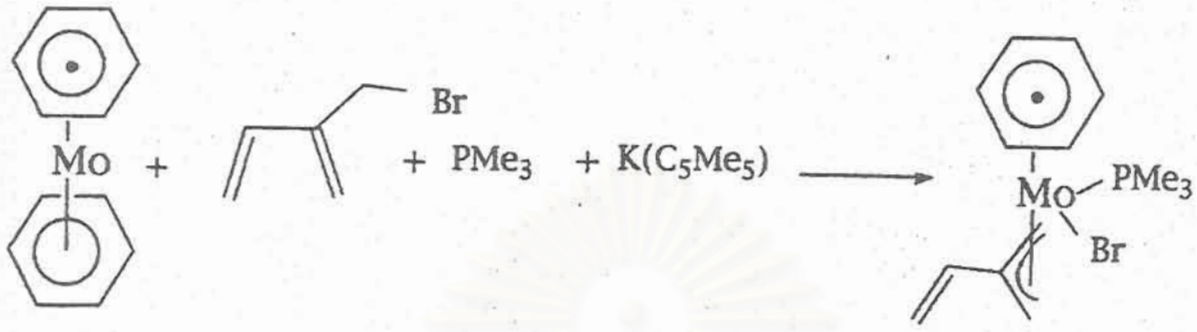
การที่ตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยาเกิดพันธะกับโลหะนั้นได้พบอยู่บ้าง ตัวอย่างเช่น เมื่อให้ W(C_5H_5)$_2$HCl ทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์เททราฟลูออโรบอเรท โดยมีอะซิโตไนทริลเป็นตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ W(C_5H_5)$_2$Cl($NCCH_3$)[BF_4] เป็นต้น[13]

<u>การสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโมลิบเดนัม</u>

Mo(C_6H_6){(η^3-2-(C_2H_3)(C_3H_4)}PMe_3Br

เมื่อให้บิส(เบนซิน)โมลิบเดนัม Mo(C_6H_6)$_2$ ในเททราไฮโดรฟิวรานซึ่งเป็นสารผสมสีเขียว ทำปฏิกิริยากับ2-Bromomethyl-1,3-butadiene ไทรเมทิลฟอสฟีน แล้วค่อยๆหยดสารละลายโพแทสเซียมเพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีนิลลงไป ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็ง

สีเข้มด้วย%ผลได้ที่สูง ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารนี้เป็นดังสมการข้างล่าง



การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ MS, IR และNMR ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.9-3.12

ตารางที่ 3.9

การวิเคราะห์สาร

$Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$

จุดหลอมเหลว (ในแก๊สไนโตรเจน)
187-190° ซ (สลายตัว)

ตารางที่ 3.10

MS (EI, 30 eV)ของ

$Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$

397 (M^+)
317 (M^+-Br)
241 (M^+-Br-PMe_3)
78 (C_6H_6)
67 (C_5H_7)

ตารางที่ 3.11

IR สเปกตรัม (Nujol mull, cm^{-1})ของ

$Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$

1614 (w)	1460 (s)	1377 (s)
1280 (m)	1260 (mw)	952 (ms)
796 (m)		

ตารางที่ 3.12

^{13}C {H}NMR (ในdeuterated benzene)ของ

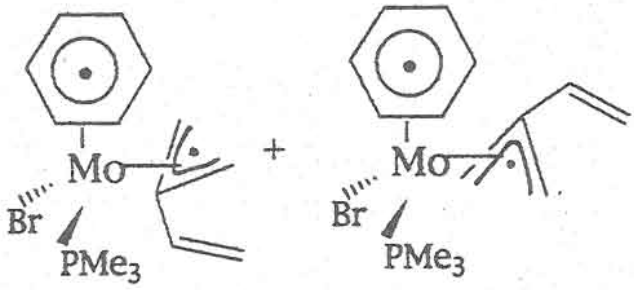
$Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$

Chemical shift (ppm)	Assignment
147.7	C-4
110.0	C-5
96.0	C_6H_6
93.0	C-2
36.0	C-1,3
17.7	CH_3

ข้อมูลทางสเปกตรัมIR ปรากฏพีกการดูดกลืนจากC=C ที่ 1614 cm^{-1} แสดงว่ามีหมู่ไวนิลอยู่

สูตรของสารได้รับการยืนยันด้วยเทคนิคMS ซึ่งปรากฏพีกparent ที่ m/z = 397 นอกจากนี้ ยังปรากฏพีกfragment อื่นๆ เช่น ที่317 (M^+-Br) และ241 (M^+-Br-PMe_3)

^{13}C {H} NMR สเปกตรัม แสดงคาร์บอนของหมู่ไวนิลปรากฏที่ 147.7 (C-4) และ 110.0 ppm. (C-5) เรโซแนนซ์จากคาร์บอนที่C-2 ปรากฏที่ 93.0 ppm. สำหรับคาร์บอนตรงปลายของอัลลิล (C-1,3)ปรากฏที่ 36.0 ppm. เรโซแนนซ์ของเบนซินอยู่ที่ 96.0 ppm. นอกจากพีกดังกล่าวข้างต้นแล้ว ยังพบพีกอื่น ได้แก่ ที่ 47.6 และ 17.8 ppm. พีกหลังคิดว่ามาจากเมทิล ส่วนพีกแรกไม่อาจสรุปได้ แต่เชื่อว่าอาจเกิดจากไอโซเมอร์อื่น เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนนี้ สามารถมีหลายไอโซเมอร์ กล่าวคือ มีการจัดตัวของลิแกนด์ไอโซพรีนิลเป็นแบบที่เรียกว่า endo หรือexo ลักษณะเช่นนี้พบในสารประกอบเชิงซ้อนหลายชนิด[14] ดังแสดงในรูปที่ 7



endo exo

รูปที่ 7 ไอโซเมอร์ของสารประกอบเชิงซ้อนโมลิบเดนัม

ปฏิกริยาระหว่างบิส(เบนซิน)โมลิบเดนัมและลิแกนด์ไอโซพรีนิล เชื่อว่าได้เป็นสารประกอบ μ-bromo-(π-2-vinyl-allyl)(benzene)molybdenum dimer แล้วเมื่อเติมไทรเมทิลฟอสฟินลงไป จึงเกิดการแตกออกของพันธะbromo bridge เกิดเป็น $Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$ ดังสมการข้างล่าง[15]

$$Mo(C_6H_6)_2 + C_5H_7Br \longrightarrow [\mu\text{-}Br\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(C_6H_6)Mo]_2$$

$$[\mu\text{-}Br\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}(C_6H_6)Mo]_2 + PMe_3 \longrightarrow Mo(C_6H_6)\{(\eta^3\text{-}2\text{-}(C_2H_3)(C_3H_4)\}PMe_3Br$$

ความพยายามในการแทนที่เบนซินด้วยเพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีนิลไม่ประสบผลสำเร็จ แม้จะทดลองเติมreagent ในลำดับที่แตกต่างกัน ก็ได้ผลิตภัณฑ์เช่นเดิม

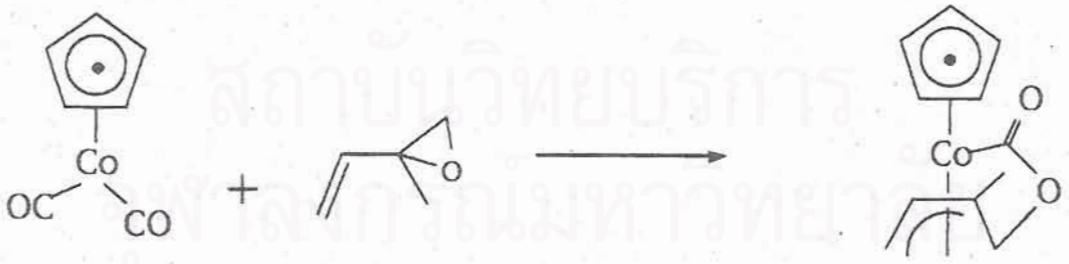
<u>สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง</u>

ในงานวิจัยนี้ สามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน อันได้แก่ โลหะโคบอลต์และโมลิบเดนัมที่มีลิแกนด์ไอโซพรีนิล จากข้อมูลทางสเปกโทรสโคปี สรุปได้ว่า พันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์ไอโซพรีนิลเป็นแบบ η^3 สูตรเคมีของสารได้รับการยืนยันด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุหรือแมสสเปกโทรเมตรีอย่างใดอย่างหนึ่ง อย่างไรก็ตาม ความพยายามเปลี่ยน

การเกิดพันธะจากแบบη^3ให้เป็นแบบη^5 ไม่ประสบผลสำเร็จ ได้แก่ วิธีดึงโบรไมด์ออกจากสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลด์ด้วยซิลเวอร์ไอออน ความคิดที่ว่า เมื่อใช้โลหะที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ได้แก่ โมลิบเดนัม โอกาสที่ลิแกนด์ไอโซพรีนิลเปลี่ยนลักษณะการเกิดพันธะกับโลหะเป็นแบบη^5 ก็ไม่เกิดขึ้นดังที่คาดหมาย ด้วยปรากฏว่า ลิแกนด์เสริมอื่นในสารประกอบดังกล่าวที่ใช้ ได้แก่ เบนซิน ไม่สามารถถูกแทนที่ด้วยลิแกนด์ที่ให้ห้าอิเล็กตรอน เช่น เพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีนิล สารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จึงยังมีพันธะแบบη^3 โดยมี18 อิเล็กตรอน ทำให้เสถียร จากผลการวิจัยนี้ ทำให้เห็นได้ว่า สภาพแวดล้อมรอบโลหะ อันเนื่องมาจากลิแกนด์ ทั้งผลทางด้านอิเล็กโทรนิค (electronic effect) และผลทางด้านสเตอริก(steric effect)มีส่วนสำคัญหรือควบคุมลักษณะพันธะของไอโซพรีนิลกับโลหะ นอกเหนือจากชนิดของโลหะที่ใช้

ในงานวิจัยที่ผ่านมา เมื่อใช้ลิแกนด์ไอโซพรีน ได้สารประกอบเชิงซ้อนโลหะที่มีลิแกนด์ในลักษณะพันธะแบบη^4 ตัวอย่างเช่น Ru(η^4-isoprene)(acac) (acac = acetylacetonate)[16]

มีรายงานการวิจัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง dicarbonylcyclopentadienylcobalt และ 3-methyl-3,4-oxido-1-butene(ลิแกนด์ในหน้า 9ของงานวิจัยนี้) ได้ผลว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีลิแกนด์ไอโซพรีนิลจับกับโลหะโดยมีพันธะแบบη^3 อย่างไรก็ตาม ในกรณีดังกล่าว พบว่าคาร์บอนตรงตำแหน่งปลายของไอโซพรีนิลจับกับออกซิเจนที่เกิดจากหมู่คาร์บอนิล[17] ดังสมการ



นอกจากนี้ มีรายงานการวิจัยที่ผ่านมา ที่แสดงว่า หมู่เบนซินถูกแทนที่ได้ยาก หรือไม่สามารถถูกแทนที่ได้ โดยเฉพาะเมื่อใช้สารประกอบที่มีเบนซินสองหมู่ พบว่า เบนซินหมู่แรกถูกแทนที่ได้ด้วยลิแกนด์อื่น แต่เบนซินหมู่ที่สองไม่ถูกแทนที่[18] ซึ่งผลงานวิจัยครั้งนี้ ก็ได้ผลเช่นเดียวกัน กล่าวคือ เบนซินหมู่ที่สองไม่สามารถแทนได้ด้วยเพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีนิล ทำให้พันธะของไอโซพรีนิลยังคงเป็นแบบη^3

ข้อเสนอแนะ

ผลการศึกษาวิจัยครั้งนี้ ทำให้มีแนวความคิดและมีข้อเสนอแนะสำหรับงานต่อไปดังนี้

1. ในกรณีของโลหะโคบอลต์ ทดลองดึงโบรไมด์ด้วยซิลเวอร์เททราฟลูออโรบอเรท ในตัวทำละลายที่ไม่โคออร์ดิเนท อย่างเช่น เมทิลินคลอไรด์ เป็นต้น เพื่อไม่ให้ตัวทำละลายเข้าจับกับโลหะ

2. เปลี่ยนชนิดของโลหะ และลิแกนด์เสริมในสารประกอบเชิงซ้อนให้เหมาะสม เช่น ใช้โลหะแทรนซิชันในแถวที่สาม ลิแกนด์คาร์บอนิล ซึ่งสามารถถูกแทนที่ได้ง่าย

3. ใช้ไอโซพรีนในรูปอื่น เข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ แล้วจึงเปลี่ยนลักษณะการเกิดพันธะตามที่ต้องการในภายหลัง ตัวอย่างเช่น 2-ไทรแอลคิลสแตนนิลเมทิล-1,3-บิวทาไดอีน ทำปฏิกิริยากับโลหะแทรนซิชันเฮไลด์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Lukehart, C. M. Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry, Books/Cole Publishing Co., California, 1985.

2. a) Trost, B. M. Acc. Chem. Res., 1980, 13, 385;
b) Donaldson, W. A.; Wang, J.; Cepa, V. G.; Suson, J. D. J. Org. Chem., 1989, 54, 6056.

3. a) Heck, R. F. Acc. Chem. Res. 1979, 12, 146
b) Jolly, P. W. Angew Chem. 1985, 97, 279.
c) Ernst, R. D. Chem. Rev. 1988, 88, 1255.

4. Morrison, R. T.; Boyd, R. N. Organic Chemistry, Allyn and Bacon Inc. New York, 1987

5. (a) Tsuji, J. 25 Years in the Organic Chemistry of Palladium. *J. Organomet. Chem.* 1986, 300, 281
(b) Melendez, E.; Arif. A. M.; Ziegler, M. L.; Ernst, R. D. *Angew Chem. Intl. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1099

6. Newbound, T. D.; Freeman, J. W.; Wilson, D. R.; Kralik, M. S.; Patton, A. T.; Ernst, R. D. *Organometallics*, 1987, 6, 2432

7. (a) Klusener, P. A. *Chem. Comm.*, 1985, 1677
(b) Hosomi, A. *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3122
(c) Hosomi, A.; Saito, M.; Sakurai, H. Tetrahedron Lett. 1979, 429.
(d) Bubnov, Y. N. *Tetrahedron Lett.*, 1985, 2797

8. Semmelhack, M. F., Fewkes, E. J. *Tetrahedron Lett*, 1987, 14, 1497

9. Trakarnpruk, W. Report for the Asahi Glass Foundation, Overseas Research Grant 1995, "Transition Metal Complexes of Isoprenyl Ligands", Chulalongkorn University, 1996.

10. Trakarnpruk, W. Ph.D. Dissertation, Univ. of Utah, USA. 1993.

11. a) Fandos, R.; Teuben, J. H.; Helgesson, G.; Jagner, S. Organometallics, 1991, 10, 1637.

b) Kreindlin, A. Z.; Fedin, E.I.; Petrovskii, P. V.; Rybinskaya, M.I.; Minyaev, R. M.; Hoffmann, R. Ibid., 1991, 10, 1206.

c) Anstice, H. M. Feilding, H. H.; Gibson, V. C.; Housecroft, C. E.; Kee, T. P. Ibid. 1991, 10, 2183.

d) Andrianov, V. G.; Struchkov, Y. T.; Setkina, V. N.; Zdanovich, V. I.; Zhadaeva, A. Z.; Kursanov, D. N. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1975, 117.

12. Riley, R. G.; Silverstein, R. M. J. Org. Chem., 1974, 13, 1957.

13. Carmichael, A. J.; McCamley, A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1995, 3125.

14. a) Hsu, L. Y.; Nordman, C. E. Organometallics 1989, 8, 241

b) Bonazza, B. R.; Lillya, C. P.; Magyar, E. S.; Scholes, G. J. Amer. Chem. Soc.,1979, 101, 4100

15. Green, M. L. H.; Silverthorn, W. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 301.

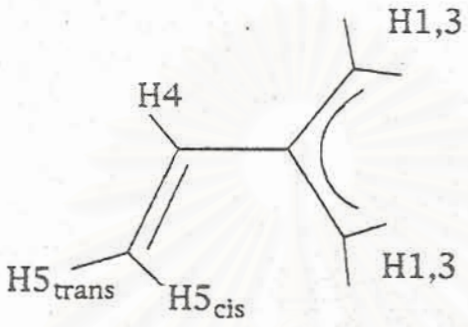
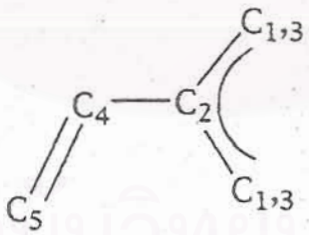
16. Ernst R. D.; Melendez, E.; Stahl L. Organometallics 1991, 10, 3635.

17. Christie, S. D.; Cosset, C.; Hamilton, D. R.; Kerr, W. J.; O'Callaghan, J. M. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 2051.
18. Green, M. L. H.; Silverthorn, W. E. J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 301

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

ตำแหน่งของโปรตอนที่ใช้ในassignmentของพีกในสเปกตรัม



ตำแหน่งของคาร์บอนที่ใช้ในassignmentของพีกในสเปกตรัม