

หัวข้อการวิจัย ปฏิกิริยาออร์โธเมทัลเลชันในสารประกอบโลหะทรานซิชัน
 การวิจัย วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (การสอนเคมี) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 2520
 ผู้จัดทำ วิธี สถาพรวงษา

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาออร์โธเมทัลเลชัน เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมของโลหะเข้าไปแทนที่ไฮโดรเจน ที่อยู่ในตำแหน่ง ortho- ของ benzene ring. ปฏิกิริยานี้ อาจจะถูกกับ ligands ที่มี nitrogen, phosphorous, sulfur, oxygen, arsenic, antimony และ carbon เป็น donor atoms. ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ 2 แบบ คือ แบบ substitution และ oxidative-addition. Ortho-metallated complexes อาจเตรียมได้โดยการต้ม หรือ reflux สารผสมระหว่าง metal complexes กับ ligands ในตัวทำละลายที่เหมาะสม หรือโดยการให้ความร้อนแก่ complexes ที่มี ligands นั้น และอาจจะช่วยเร่งปฏิกิริยาได้โดยการเติมสารบางอย่าง เช่น sodium acetate. ปัจจัยที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออร์โธเมทัลเลชัน มี (1) steric hindrance (2) การมีโอกาสที่จะเกิด five-membered ring และ (3) electronic effects.

ปฏิกิริยาออร์โธเมทัลเลชัน โดยทั่วไปจะมี 3 ขั้นตอน คือ ขั้นที่หนึ่ง เกิด coordination ระหว่างโลหะ กับ ligands ขั้นที่สอง โลหะจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ phenyl ring ซึ่งอาจจะเป็นแบบ electrophilic หรือแบบ nucleophilic ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของโลหะ ขั้นที่สาม เกิด intramolecular oxidative-addition และอาจจะตามด้วย reductive-elimination

การตรวจพบการเกิด ortho-metalated complexes

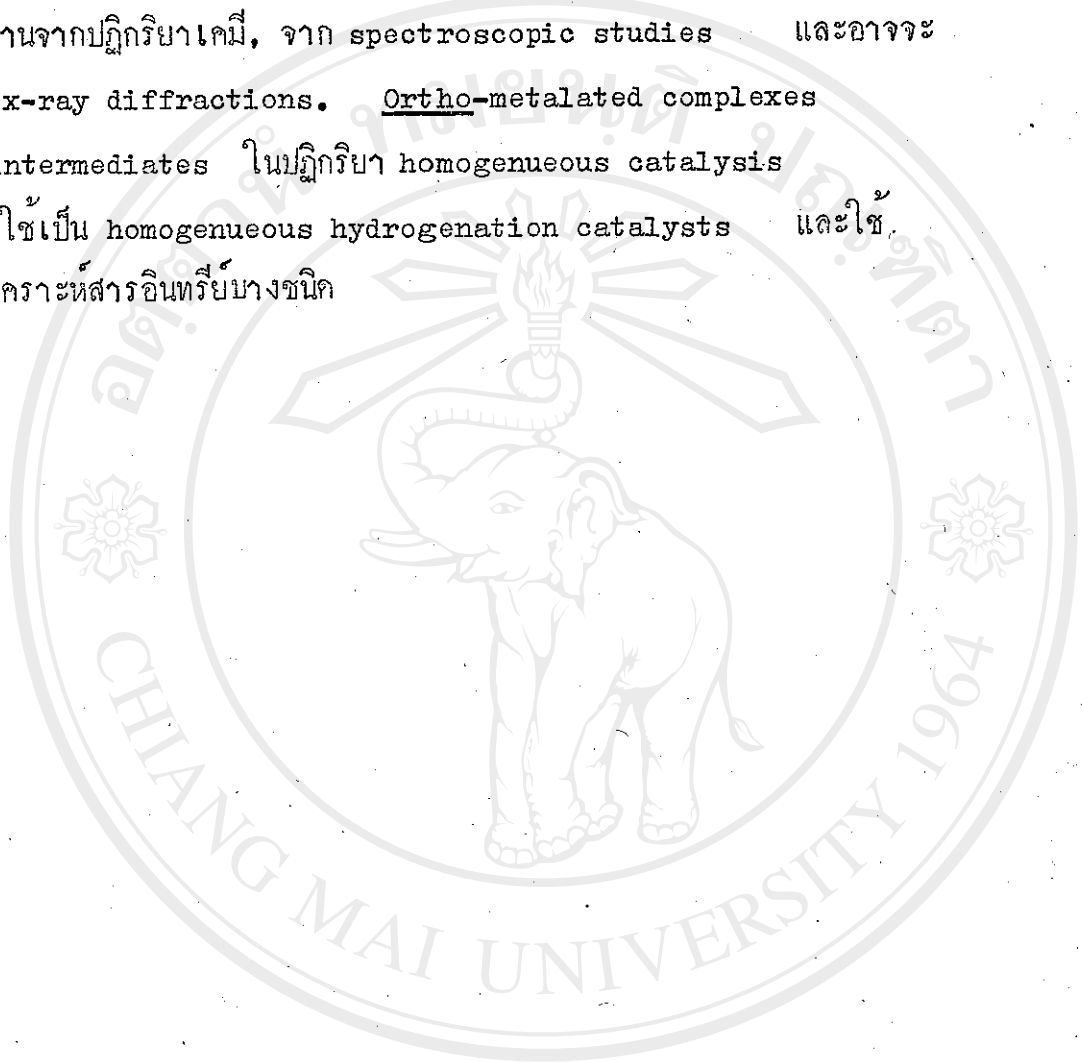
อาศัยหลักฐานจากปฏิกิริยาเคมี, จาก spectroscopic studies และอาจจะ

ยืนยันด้วย x-ray diffractions. Ortho-metalated complexes

เกิดเป็น intermediates ในปฏิกิริยา homogeneous catalysis

และอาจจะใช้เป็น homogeneous hydrogenation catalysts และใช้

ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์บางชนิด



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

Title Ortho-Metallation in the Transition Metal Compounds
Research Master of Science (Teaching Chemistry)
Chaing Mai University. 1977
Name Thiti Sathapornvajana

Abstract

In an ortho-metallation reaction, a metal atom replaces a hydrogen attached to an ortho-position of benzene ring. The displaced hydrogen may be eliminated as H_2 or H^+ or may be transferred to another atom in the molecule. These reactions are generally intramolecular and involves an ortho-hydrogen of an aromatic N-, P-, S-, O-, As-, Sb- or C-donor ligands. There are two types of the ortho-metallation reactions, namely substitutions and intramolecular oxidative additions. The ortho-metallated complexes are generally prepared by, heating or refluxing the mixture of the ligands and the corresponding metal complexes in the appropriate organic solvents. Ortho-metallations may be supported by addition of some reagents such as sodium acetate. The factors that affecting ortho-metallation may be discussed in term of steric hindrance, ring size and electronic effects. The formation of the ortho-metallated complexes, generally involve the initial coordination of ligands to the metal, followed by, depending on the nature of metal, electrophilic attack or nucleophilic attack on the phenyl ring by the metal. the final step

is the intramolecular oxidative-addition and may be followed by reductive-elimination.

The formation of the ortho-metallated complexes are characterized on the basis of chemical and spectroscopic evidences, especially infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonances, and in many cases, they are confirmed by x-ray diffraction methods. Some ortho-metalated, phosphine and phosphite complexes are used as the homogenous hydrogenation catalysts and in many cases the ortho-metallated complexes are very useful as the starting materials in the synthesis of some organic compounds.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

คำขอบคุณ

ในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้เขียนได้รับคำแนะนำจาก
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิจิตร รัตนพานิช จึงขอขอบคุณไว้ ณ. ที่นี้

สุกัญญา สถาพรวงษา



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved