

Thesis Title	Synthesis and Applications of Magnetic Nanoparticles-supported Base Reagents for Organic Synthesis
Author	Ms. Parintip Rattanaburee
Degree	Master of Science (Chemistry)
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Mookda Pattarawarapan

ABSTRACT

Solution phase organic synthesis using solid support reagent has emerged as a powerful technique for the preparation of diverse compounds. Reaction with solid-supported reagents does not suffer from disadvantages concerning typical reagents as difficult product isolation and low yield due to loss of product during purification step. In this study, magnetic nanoparticles supported bases were synthesized and their applications as bases were evaluated.

In preliminary study, Fe_3O_4 -DIPA was synthesized from surface modification of the Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. The efficiency of this magnetic base was evaluated in substitution reaction between benzylamine and benzenesulfonyl chloride in comparison with nonmagnetic silica supported DIPA (Si-DIPA) and the commercial DIPEA base. Results showed that high percentage yield of product could be obtained without further purification when using Fe_3O_4 -DIPA or Si-DIPA as bases.

In addition, the magnetic support provides benefits in the ease of its isolation and reusability via external magnetic field decantation.

The next studies, four amine bases including diethylamine, diisopropylamine, morpholine and piperidine were immobilized onto the surface of the modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles to give magnetic silica nanoparticle bases which are Fe_3O_4 -Si-TEA, Fe_3O_4 -Si-DIPA, Fe_3O_4 -Si-NMM and Fe_3O_4 -Si-MNP. These bases were successfully applied in the synthesis of *N*-benzylbenzenesulfonamide. The highest percentage yield of the product was obtained when using Fe_3O_4 -Si-DIPA. Thus, the applicability of Fe_3O_4 -Si-DIPA was demonstrated in sulfonation, acylation and alkylation reactions. benzenesulfonyl chloride, benzoyl chloride and benzylbromide, were use as limiting reagents in sulfonation, acylation and alkylation, respectively. Amine (1.2 equiv.) which are benzylamine, aniline, *N*-propylamine, morpholine and piperidine were use as excess reagents for each reactions using dichloromethane as solvent. The reaction mixture was incubated with rocking table (Specimen mixer, BCT-33) at room temperature for 30 minute. After treatment with amine scavenger silica (Si-DCT), all reactions gave high yields of products without need for further purification. Fe_3O_4 -Si-DIPA offer several advantages including ease of product isolation, short reaction times under mild and neutral conditions.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และการประยุกต์ของเบสรีเอเจนต์ที่รองรับด้วย
อนุภาคนาโนแม่เหล็กสำหรับอินทรีย์สังเคราะห์

ผู้เขียน นางสาวปริญทิพย์ รัตนบุรี

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มุกดา ภัทราราวพันธ์

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ทางเคมีอินทรีย์เฟสสารละลาย โดยใช้รีเอเจนต์เบสบนของแข็งรองรับเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสำหรับการเตรียมการสารประกอบหลากหลาย ปฏิกริยากับรีเอเจนต์บนของแข็งรองรับไม่ต้องประสบปัญหาเกี่ยวกับข้อเสียจากการใช้รีเอเจนต์โดยทั่วไปเกี่ยวกับการแยกผลิตภัณฑ์ และผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่ำ เนื่องจากการสูญเสียของผลิตภัณฑ์ขณะขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ ในการศึกษาครั้งนี้ เบสรีเอเจนต์ที่รองรับด้วยอนุภาคนาโนแม่เหล็กได้ถูกสังเคราะห์ และถูกทดสอบโดยนำไปใช้เป็นเบสในปฏิกิริยาเคมี

ในการศึกษาขั้นต้น Fe_3O_4 -DIPA ถูกสังเคราะห์จากการเปลี่ยนแปลงประจุผิวของอนุภาคนาโนแม่เหล็ก Fe_3O_4 ประสิทธิภาพของเบสแม่เหล็กนี้ถูกทดสอบในปฏิกิริยาการแทนที่ระหว่างเบนซิลเอมีนและเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ โดยเปรียบเทียบกับ DIEA ที่รองรับด้วยของแข็งซิลิกาไม่เป็นแม่เหล็ก (Si-DIPA) และเบส DIPEA ทางการค้า ผลที่ได้พบว่าจะให้ร้อยละผลผลิตที่สูงโดยไม่ต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์เมื่อใช้ Fe_3O_4 -DIPA หรือ Si-DIPA เป็นเบส นอกจากนี้ของแข็งรองรับแม่เหล็กยังมีข้อดีในการแยกออกได้ง่ายและนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยใช้การแยกออกด้วยแม่เหล็กภายนอก

ในการศึกษาถัดมา เบสเอมีนสี่ชนิด ประกอบด้วย ไดเอทิลเอมีน ไดไอโซโพรพิลเอมีน มอร์ฟอลีน และพิเพอริดีน ถูกนำไปตรึงบนผิวของอนุภาคนาโนแม่เหล็กดัดแปรเพื่อให้ได้เป็นเบสรองรับอนุภาคนาโนแม่เหล็กซิลิกา ประกอบด้วย $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-TEA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-DIPA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-NMM}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-MNP}$ เบสเหล่านี้ประสบความสำเร็จในการนำไปใช้ในการสังเคราะห์เบนซิลเบนซีนซัลโฟนาไมด์ โดยจะทำให้ได้ร้อยละสูงสุดของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-DIPA}$ ดังนั้นความสามารถของ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-DIPA}$ จึงถูกทดสอบในปฏิกิริยา ซัลโฟเนชัน เอซีเลชัน และ อัลคิลเลชัน โดยมีเบนซีนซัลโฟนิล คลอไรด์ เบนโซอิล คลอไรด์ และเบนซิลโบรไมด์เป็นรีเอเจนต์ จำกัดในปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน เอซีเลชัน และ อัลคิลเลชันตามลำดับ และใช้เอมีน (1.2 เท่า) ประกอบด้วย เบนซิลเอมีน เอนิลีน โพรพิลเอมีน มอร์ฟอลีน และพิเพอริดีนเป็นรีเอเจนต์มากเกินไป ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน สารละลายผสมถูกเขย่าด้วยร็อกกิ้ง เทเบิล (Specimen mixer, BCT-33) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาสามสิบนาที หลังจากการปฏิบัติด้วยซิลิกาจับเอมีน (Si-DCT) ทุกปฏิกิริยาให้ผลผลิตของผลิตภัณฑ์สูง และไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มเข้ามา $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-DIPA}$ มีข้อดีหลายประการ ได้แก่ ความสะดวกของการแยกผลิตภัณฑ์ ใช้เวลาน้อย ทำภายใต้สภาวะปกติ และสถานะซึ่งเป็นกลาง