

การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติสเปกโทรสโกปิกของ  
สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีน

The Synthesis and Spectroscopic Study of  
Nickel Phosphine Complexes

สมลักษณ์ เรืองสุทธินฤภาพ\* และสุภกร บุญเย็น

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

บทคัดย่อ

สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีนมักถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด cross-coupling reaction อย่างแพร่หลาย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $[NiX_2(PPh_3)_2]$  ( $X = Cl, Br, I$  and  $SCN$ ) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง  $NiX_2$  และ  $PPh_3$  ซึ่งให้ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 62-81% และ  $[NiCl_2(PPh_3)_2]$  ให้ผลผลิตสูงที่สุด จากการตรวจวัดโดย uv-vis spectroscopy ใน toluene พิกเก็ตที่มีลักษณะเรียบ แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณี  $[NiI_2(PPh_3)_2]$  ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000  $cm^{-1}$  สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น  $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(F)$  และ  $^3T_1(P) \rightarrow ^3T_1(F)$  ตามลำดับ  $^1H$  NMR spectroscopy ของ สารประกอบ  $[NiCl_2(PPh_3)_2]$  แสดงการหมุนของโปรตรอนในกลุ่มฟีนิลอย่างอิสระและมีแนวโน้มหยุดหมุนเมื่อเปลี่ยนหมู่เกาะเป็น Br และ I ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอิทธิพลที่แตกต่างกันของกลุ่มเฮไลด์ที่ได้ทำการศึกษา ปฏิกิริยาระหว่าง  $[Ni(PPh_3)_2X_2]$  และโซเดียมไนไตรท์ทำให้เกิดการแทนที่ halide โดย NO ได้  $[NiX(NO)(PPh_3)_2]$  ( $X = Br, I$  or  $SCN$ ) ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 36-56%  $^1H$  NMR spectroscopy แสดงการหยุดหมุนอย่างสมบูรณ์ของโปรตรอนในกลุ่มฟีนิล นอกจากนี้ผลวิเคราะห์ทาง IR spectroscopy ของ  $[NiBr(NO)(PPh_3)_2]$   $[Ni(NO)(PPh_3)_2]$  แสดง  $\nu_{NO}$  ตำแหน่ง 1638 และ 1745  $cm^{-1}$  ตามลำดับ

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

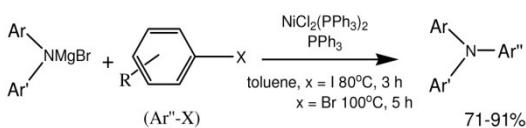
**Abstract**

Nickel phosphine catalyst complexes have been widely used as a catalyst in Cross-coupling reaction. Reflux reaction between  $\text{NiX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and  $\text{PPh}_3$  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  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $^1\text{H}$  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  $\text{SCN}$ ). The  $^1\text{H}$  NMR spectra showed phenyl static for all samples. The IR spectroscopy showed the NO peaks ( $\nu_{\text{NO}}$ ) at 1638 and 1745  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\nu_{\text{NO}}$ .

**Keywords:** nickel catalyst

**1. บทนำ**

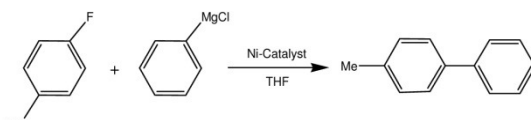
สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีนถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายๆ ปฏิกิริยา [1-4] ดังตัวอย่างที่ได้เสนอโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวจีนในปี 2005 เสนอโดย Chen Chen และ Lian-Ming Yang [5] นี้เป็นการใช้  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในสมการแสดงปฏิกิริยาที่ 1

**สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 1**

แสดงการใช้  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การต่อเชื่อมพันธะระหว่างไนโตรเจนและคาร์บอนโดยเฉพาะคาร์บอนในวงเบนซีนมักเกิดขึ้นได้ยาก แต่จากการใช้  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเชื่อมระหว่างพันธะดังกล่าวเกิดขึ้นได้ง่าย ตัวอย่างปฏิกิริยา cross-coupling ของ

aryl fluorides และ grignard reagent โดยใช้ nickel catalysts [6] ได้แสดงในสมการแสดงปฏิกิริยาที่ 2

**สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 2**

แสดงการใช้ Ni-catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

cross-coupling

ปฏิกิริยาดังกล่าวจะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แตกต่างกันตามชนิดของ nickel phosphine catalyst โดยในงานวิจัยดังกล่าวได้แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]$  เป็น  $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$  และ  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  จะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์เป็น 38, 28 และ 14 % ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าอิทธิพลของลิแกนด์จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน นอกจากนี้การมีคลอรีนในโมเลกุลดังกล่าวจะทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดได้ไม่

มากนักสำหรับกรณี  $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$  และ  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ซึ่งต่างจากปฏิกิริยาที่แสดงในรูปที่ 1 งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาอิทธิพลและสมบัติของสาร เมื่อเปลี่ยนหมู่ลิแกนด์กลุ่มเฮไลด์จาก Cl เป็น Br, I และ SCN ตามลำดับ โดยผลจากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ จะสะท้อนถึงสมบัติการให้อิเล็กตรอนที่ต่างกันของธาตุกลุ่มเฮไลด์ โดยจะสามารถอธิบายผลที่ไม่เป็นไปตามสมมุติฐานคุณสมบัติ electronegativity ดังในรายงานของ Connelly [7] และ Tilset [8] ในปี 1999 และ 1998 ตามลำดับ นอกจากนี้งานวิจัยยังเปรียบเทียบอิทธิพลการแทนที่กลุ่ม halide ด้วย NO และศึกษาสมบัติทางเคมีของสารที่เตรียมได้

## 2. อุปกรณ์และวิธีการ

การสังเคราะห์ได้เริ่มจากปฏิกิริยาของสารระหว่างสารประกอบ  $\text{NiX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  และ  $\text{SCN}$ ) และ triphenyl phosphine ( $\text{PPh}_3$ ) ภายใต้สภาวะความร้อนสูงในระบบที่บิวทานอลเป็นตัวทำละลาย ผลการศึกษาได้ผลึกของ  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  เมื่อลดอุณหภูมิให้เย็น ตกผลึกซ้ำเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์ แล้วจึงนำไป

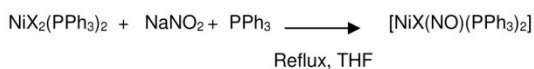
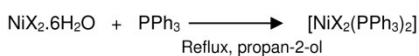
หาปริมาณร้อยละผลผลิตที่ได้ นอกจากนั้นสาร  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  จะถูกนำไปทำปฏิกิริยาต่อกับ sodium nitrite ซึ่งจะเกิดการแทนของหมู่เฮไลด์ โดยหมู่ไนโตรซิล (NO) ได้สารประกอบ  $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  ซึ่งสารประกอบทั้งหมดจะถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนที่จะนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆ เปรียบเทียบกับ  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  โดยเทคนิค uv-visible spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) IR spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) และ  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Bruker 400 MHz FT-NMR spectrometer ในตัวทำละลาย  $\text{CDCl}_3$  ที่มี tetramethylsilane, TMS เป็นสารมาตรฐาน)

## 3. ผลการทดลองและวิจารณ์

สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 3 แสดงวิธีการเตรียมสารประกอบ  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  และตาราง 1 แสดงสารประกอบที่เตรียมได้ สมบัติทางเคมีได้ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค uv-vis spectroscopy และ  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy ของ  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  1, Br 2, I 3 และ  $\text{SCN}$  4) ได้แสดงในรูปที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ร้อยละผลผลิตของสารประกอบที่เตรียมได้ NO stretching frequency และลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้

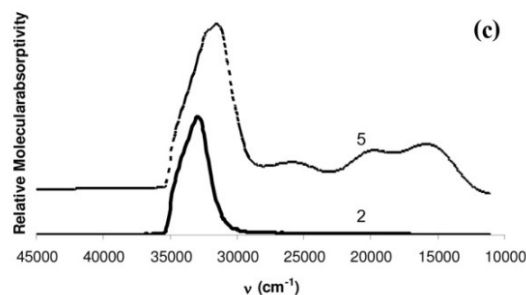
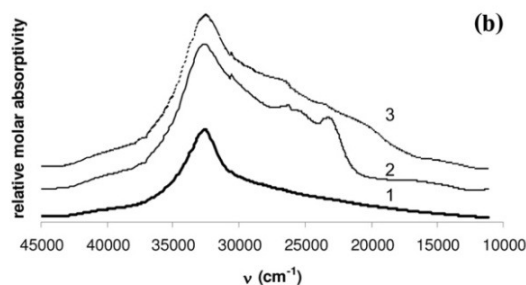
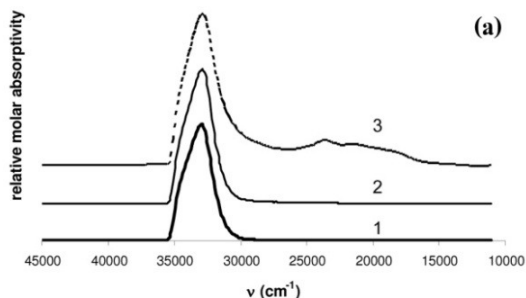
สารประกอบ	ร้อยละผลผลิต (% yield)	IR ( $\text{cm}^{-1}/\nu_{\text{NO}}$ )	ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้
$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1	81	-	ผลึกลักษณะเล็กสีเขียวเข้ม
$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 2	62	-	ผลึกลักษณะเล็กสีเขียวอ่อน
$[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 3	63	-	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4	75	-	ผลึกลักษณะเล็กสีส้มอ่อน
$[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 5	47	1638	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 6	36	1745	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7	56	1633	ผลึกลักษณะเล็กสีส้มอ่อน



### สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 3

แสดงการเตรียม  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  และ

$[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  (X = Cl 1, Br 2, I 3 และ SCN 4)



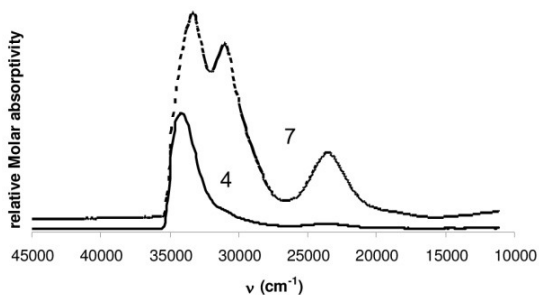
รูปที่ 1 แสดง uv-vis spectra ของ 1, 2 และ 3 ใน สารละลาย (a) toluene (b) dichloromethane และ (c) สารประกอบ 2 และ 5 ใน toluene

ผลผลิตที่ได้จะอยู่ในช่วง 60-80% โดย สารประกอบใน โตรจะให้ผลผลิตต่ำกว่า และด้วย กลุ่ม NO ที่สามารถตรวจสอบตำแหน่งพีคของ NO

stretching frequency ซึ่งให้ค่าความถี่ประมาณ 1630  $\text{cm}^{-1}$  และจากผลการทดลองพบว่าค่าของตำแหน่งดังกล่าวแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของเฮไลด์ที่เกาะอยู่ด้วย โดยมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์จาก SCN Br และ I ตามลำดับ ผลการทดลองดังกล่าวนี้ สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [7,8] ที่ได้กล่าวถึงสมบัติ inverse halide order โดยความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของธาตุกลุ่มเฮไลด์ที่ไม่เป็นไปตามสมมุติฐานที่ใช้คุณสมบัติ electronegativity, EN และมักจะให้ผลในทางกลับกันเมื่อเกิดพันธะกับโลหะ อย่างไรก็ตามข้อมูลที่แสดงนี้ก็เป็นเพียงข้อมูลเบื้องต้น ซึ่งสมบัติดังกล่าวนี้ยังสามารถตรวจพบได้ในผลการทดลองต่อไปนี้

uv-vis spectroscopy ของ  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (X = Cl 1, Br 2, I 3) แสดงในรูปที่ 1 (a) และ 1 (b) สำหรับกรณีที่ตรวจสอบในตัวทำละลาย toluene และ dichloromethane ตามลำดับ จากข้อมูลในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าตัวทำละลายมีผลต่อภาพ uv-vis spectra โดยสารละลายที่ศึกษาใน toluene จะให้ผลที่ชัดเจนกว่ากรณีที่ศึกษาใน dichloromethane จากรูปที่ 1 (a) และ 1 (b) สาร  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  1 สามารถตรวจพบแต่เพียง charge transfer peak แต่สำหรับกรณี  $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$  3 พบพีคของ d-d transition โดยที่ความถี่ 20000 และ 25000  $\text{cm}^{-1}$  น่าจะเป็น transition ระหว่าง  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$  และ  ${}^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$  ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Pinkas และคณะ [9] ซึ่งศึกษา energy diagram ชนิด tanabe sugano diagram จากภาพ uv-vis spectra พบว่าเมื่อแทนที่เฮไลด์ด้วย NO หนึ่งหมู่ ตำแหน่งพีคแยกออกจากกันชัดเจนขึ้นดังแสดงในรูปที่ 1 (c) ทั้งนี้อาจเป็นผลของอิเล็กตรอนของ NO ประกอบกับอิทธิพลของตัวทำละลาย นอกจากนี้ uv-vis spectra ของสารประกอบ

[Ni(SCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 4 และ [Ni(SCN)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 7 แสดงในรูปที่ 2



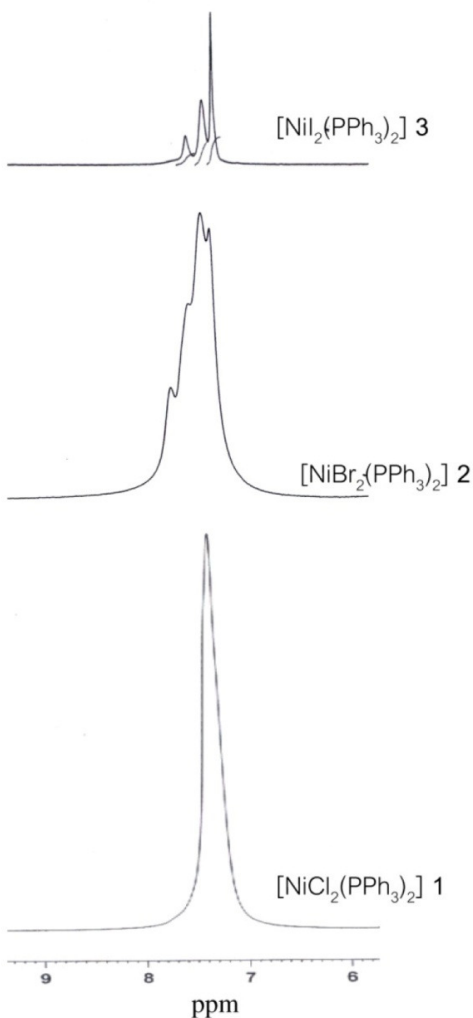
รูปที่ 2 uv-vis spectra ของ [Ni(SCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 4 และ [Ni(SCN)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 7 ใน toluene

จากข้อมูลภาพของ uv-vis spectra พบว่า สารประกอบที่ 2 แสดง charge transfer peak ที่สูง และมีค่าการดูดกลืนแสงที่มีความถี่ประมาณ  $34 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงค่ามากกว่าของสารประกอบอื่น ประกอบกับ d-d transition ของสารดังกล่าว ก็แยกกันอย่างชัดเจนขึ้น แต่การอธิบายในเชิง molecular orbital อาจทำได้ยาก แต่จะแสดงเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างระดับชั้น  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$  และ  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$  ของโลหะที่มีความถี่ประมาณ 23000 และ 31000  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ [10]

สำหรับการรายงาน โครงสร้างผลึกของ [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 1 นั้น Rogez และคณะ [10] เสนอว่า สาร 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral ในขณะที่ยังไม่มีการรายงาน โครงสร้างที่แน่นอนของ [Ni(SCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 4 แต่สำหรับอนุพันธ์ของ สารดังกล่าว [Ni(SCN)<sub>2</sub>(Hdpf-KP)<sub>2</sub>] ที่มีโครงสร้างสี่เหลี่ยมแบนราบเสนอโดย Pinkas และคณะ [9]

จากการเปรียบเทียบ โครงสร้างของสารทั้งสองกลุ่มมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน (tetrahedral และ square planar) ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติการให้และ

รับอิเล็กตรอนของหมู่เกาะที่แตกต่าง แต่ถ้าพิจารณา สารประกอบ [Ni(SCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 4 โดยที่หมู่เกาะ SCN จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาก ประกอบกับอะตอมของหมู่ดังกล่าวมีขนาดใหญ่จึง อาจให้ผลเป็น โครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบได้

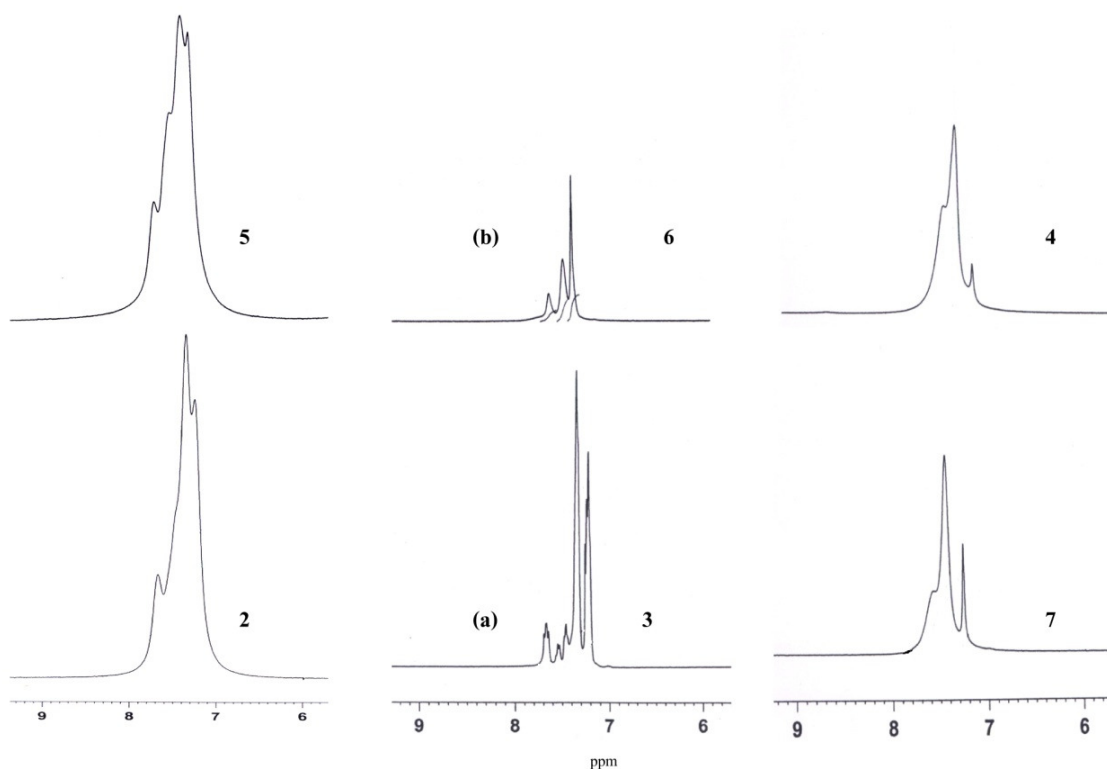


รูปที่ 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra ของ [NiX<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

ซึ่งความแตกต่างดังกล่าวสอดคล้องกับผล uv-vis spectrometry นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้ศึกษา <sup>1</sup>H NMR spectroscopy ของสาร 1-3 ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยตำแหน่งพีคของหมู่ phenyl ซึ่งอยู่ในช่วง 7-8

ppm สำหรับสารประกอบ Cl 1, Br 2 และ I 3 โดยสารประกอบ 1 เกิด phenyl rotation หรือการหมุนของหมู่เกาะกลุ่ม phenyl จึงพบเพียงหนึ่งพีคที่เกิดจากค่าเฉลี่ยของการหมุนของหมู่ดังกล่าว และการหมุนจะเปลี่ยนเป็นการสั่นและหยุดนิ่งในกรณีที่เปลี่ยน ligand เป็น Br และ I ตามลำดับ ดังที่พบการแยกของพีคในสารประกอบทั้งสอง อันเป็นผลจากอิทธิพลของการให้อิเล็กตรอนของ Cl ที่มีมากกว่าประกอบกับขนาดที่

แตกต่างกันของหมู่ halide ซึ่งทำให้การให้และรับอิเล็กตรอนเป็นแบบ inverse halide order สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [7] นอกจากนี้การแทนที่เฮไลด์ด้วย NO ยังจะส่งผลให้  $^1\text{H}$  NMR spectra ที่ได้เป็นแบบหยุดนิ่งมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4 สำหรับในกรณีของสารประกอบ  $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$  4 และ  $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  7 แสดง phenyl static ในรูปที่ 4 โดยทั้งสองต่างให้พีคที่มีลักษณะคล้ายกัน



รูปที่ 4 แสดง  $^1\text{H}$  NMR spectra ของ (a)  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (X= Br 2, I 3, SCN 4) และ (b)  $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  (X = Br 5, I 6, SCN 7)

#### 4. สรุปผล

ตัวทำละลายที่แตกต่างกันมีผลให้ uv-vis spectra ที่ได้แตกต่างกัน โดยใน toluene จะให้พีคที่ชัดเจนกว่า สารประกอบ  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (X= Cl 1, Br

2, I 3) แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณีสารประกอบ 3 สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น  $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$  และ  $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$  ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ และจากงานวิจัย

ก่อนหน้าได้แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral (ทรงเหลี่ยมสี่หน้า) [10]

ซึ่งต่างจากอนุพันธ์สารประกอบ 4 ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น square planar (สี่เหลี่ยมแบนราบ) [9] จากการตรวจสอบทาง IR spectroscopy พบว่าตำแหน่งพีคของ NO stretching frequency มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์จาก SCN Br และ I ตามลำดับ โดยเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการอธิบายของ inverse halide order [7] ซึ่งให้ผลในทิศทางเดียวกันกับผลการทดลองทาง  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy อนุพันธ์สารประกอบ 1-3 โดยการหมุนของกลุ่ม phenyl จะมีค่าลดลงเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์เป็น Br และ I แสดงว่าการให้อิเล็กตรอนของ Cl เป็นได้ดีกว่า นอกจากนี้การแทนที่ halide ด้วย NO ยังทำให้เกิด phenyl static

## 5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้สนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือเพื่อให้งานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์

## 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Hisashi, O., Morikazu, M., Kimihiko, K. and Hisashi, T., 1980, Cross-coupling of Alkenyl, Aryl or Allylic Selenides and Grignard Reagents Catalyzed by Nickel-phosphine Complexes. *Tetrahedron Lett.* 21 (1): 87-90.
- [2] You-Ming, Z., Qi, L., Tai-Bao, W., Dong-Heng, Z. and Su-Yun, J., 2005, Synthesis, Structure and Ethylene Oligomerization

Behavior of Non-symmetric Bidentate Neutral Arylnickel(II) Phosphine Complexes, *Inor. Chim. Acta* 358 (15): 4423-4430.

- [3] Nicholas, E. and Sarah, M.S., 1999, Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-free Nickel Complexes. *Tetrahedron* 55 (40): 11889-11894.
- [4] Hossein, G. and James, E.M., 1997, Synthesis of Poly(arylene phosphine oxide) by Nickel-catalysed Coupling Polymerization. *Polymer* 38 (12): 3139-3143.
- [5] Chen C. and Lian-Ming Y., 2007, Nickel(II)-aryl complexes as catalysts for Suzuki cross-coupling reaction of chloroarenes and arylboronic acids. *Tetrahedron Letters*. 48 (13): 2427-2430.
- [6] Makwena, J.M., Simphiwe, M.N., Richard, M.M., Ilia, A.G. and James, D., 2004, Cyclopentadienylnickel Thiolate Complexes: Synthesis, Molecular Structures and Electrochemical Detection of Sulfur Dioxide Adducts, *J. Organomet. Chem.* 689 (2): 387-394.
- [7] Bartlett, M., Carfon, S., Collely, N.G., Harding, D.J., Hayward, D., Orpen, A.G., Ray, C.D. and Rieger, P.H., 1999, Structure and Bonding in the  $d^4/d^3$  Alkyne Redox Pairs  $[\text{WX}(\text{CO})(\text{MeC CMe})\text{Tp}^{\prime}](z)$  (X = F, Cl, Br and I; z = 0 and 1): Halide Stabilisation of Electron Deficient Metal Alkyne Complexes, *Chem. Commun.* 23: 2403-2404.

- [8] Mats, T., Jean-Rene, H. and Paul, H., 1998, Relative M-X Bond Dissociation Energies in 16-, 17- and 18- Electron Organotransition-metal Complexes (x = halide, H), Chem. Commun. 7: 765-766.
- [9] Jiří, P., Zdeněk, B., Miroslav, Š., Jaroslav, P. and Petr, Š., 2001, Preparation and Solid-state Characterization of Nickel(II) Complexes with 1'-(Diphenylphosphino)Ferrocenecarboxylic Acid, New J. Chem. 9(25): 1215-1220.
- [10] Guillaume, R., Jean-Noël, R., Anne-Laure, B., Lorenzo, S., Geneviève, B., Nadeschda, K., Marc, D., Joris, van S., Simon, P., Louis, R., Arnaud, M. and Talal, M., 2005, Very Large Ising-Type Magnetic Anisotropy in a Mononuclear Ni<sup>II</sup> Complex, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (12): 1876-1879.