

## ABSTRACT

---

**Project Code:** TRG5780286  
**Project Title:** Mechanisms of C-O Bond Hydrogenolysis of Methyl Phenyl Ether Catalyzed by Ni Complexes: A Density Functional Study  
**Investigator:** Asst.Prof.Panida Surawatanawong  
**E-mail Address:** panida.sur@mahidol.edu  
**Project Period:** 2 years

### Abstract:

The mechanisms of Ni-SIPr catalyzed C-O bond hydrogenolysis of methyl phenyl ether were studied. In the presence of H<sub>2</sub>, the catalytic cycle involves: (i) aromatic C-O bond oxidative addition of Ni(SIPr)( $\eta^2$ -PhOMe) to form Ni(SIPr)(OMe)(Ph), (ii)  $\beta$ -H transfer from methoxy to phenyl of Ni(SIPr)(OMe)(Ph) via  $\sigma$ -complex-assisted metathesis ( $\sigma$ -CAM) to form Ni(SIPr)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O) and to eliminate benzene, (iii) H<sub>2</sub> binding to form Ni(SIPr)(H<sub>2</sub>)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O) before the H-transfer to generate Ni(SIPr)(H)(OMe), and (iv) reductive elimination of methanol from Ni(SIPr)(H)(OMe) and the binding of PhOMe to regenerate Ni(SIPr)( $\eta^2$ -PhOMe). Our study revealed that the C-O bond oxidative addition is the rate-determining step and the aromatic C-O bond cleavage to form Ni(SIPr)(OMe)(Ph) is more favorable than the aliphatic C-O bond cleavage, in agreement with the arene and alcohol products obtained from experiment. Note that the  $\beta$ -H transfer from nickel alkoxide to phenyl is not simply a  $\beta$ -H elimination but a concerted pathway via  $\sigma$ -CAM. This leads to benzene elimination before the H<sub>2</sub> binding, corresponding to the isotope labeling experiment of C-O bond hydrogenolysis of 2-methoxynaphthalene. We showed that in the absence of H<sub>2</sub>, Ni(SIPr)(CO), the catalytic inactive species can be generated from Ni(SIPr)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O). This corresponds to the low conversion of 2-methoxynaphthalene obtained from the experiment. Insights into the mechanisms of Ni-SIPr catalyzed conversion of methyl phenyl ether should benefit the development of catalysts for C-O bond activation.

**Keywords:** C-O Bond Activation, Nickel, N-Heterocyclic Carbene, Aryl Ether, Density functional theory

## บทคัดย่อ

**รหัสโครงการ:** TRG5780286  
**ชื่อโครงการ:** การศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเพื่อสลายพันธะ C-O ของเมทิลฟีนิลอีเทอร์ด้วยสารเชิงซ้อนนิกเกิลโดยวิธีเคมีคำนวณ  
**ชื่อหลักวิจัย:** ผศ.ดร.พนิดา สุรวัฒนาวงศ์  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล  
**อีเมล:** panida.sur@mahidol.edu  
**ระยะเวลาโครงการ:** 2 ปี

เราได้ศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเพื่อสลายพันธะ C-O ของเมทิลฟีนิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-SIPr สำหรับกรณีที่มี H<sub>2</sub> กลไกการเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วย (1) พันธะอะโรมาติก C-O ใน Ni(SIPr)( $\eta^2$ -PhOMe) เกิดออกซิเดทีฟแอตดิชันได้เป็น Ni(SIPr)(OMe)(Ph), (2)  $\beta$ -H ใน Ni(SIPr)(OMe)(Ph) ย้ายจากเมทอกซีไปยังฟีนิลผ่านวิธี  $\sigma$ -complex-assisted metathesis ( $\sigma$ -CAM) ได้เป็น Ni(SIPr)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O) และเบนซีน, (3) H<sub>2</sub> เข้ามาจับที่ Ni เกิดเป็น Ni(SIPr)(H<sub>2</sub>)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O) ก่อนที่จะมีการเคลื่อนย้ายของ H เกิดเป็น Ni(SIPr)(H)(OMe), และ (4) Ni(SIPr)(H)(OMe) เกิดรีดักทีฟอีลิมีเนชัน ได้เมทานอล และเมทิลฟีนิลอีเทอร์มาแทนที่ได้ Ni(SIPr)( $\eta^2$ -PhOMe) กลับคืนมา

การศึกษาของเราแสดงให้เห็นว่าการเกิดออกซิเดทีฟแอตดิชันของพันธะ C-O เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยาและการสลายพันธะอะโรมาติก C-O ได้เป็น Ni(SIPr)(OMe)(Ph) ทำได้ง่ายกว่าการสลายพันธะอะลิฟาติก C-O ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นเอรีนกับแอลกอฮอล์ ในการกำจัดเบนซีนออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ เกี่ยวข้องกับการย้าย  $\beta$ -H จากนิกเกิลแอลคอกไซด์ (nickel alkoxide) ไปยังฟีนิล สอดคล้องกับผลการทดลองติดตามดิวทีเรียมไอโซโทปใน 2-methoxynaphthalene ที่เกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเพื่อสลายพันธะ C-O ได้แนวพาสลินที่มีดิวทีเรียมไอโซโทปอยู่เป็นสารผลิตภัณฑ์ ที่สำคัญ คือ ขั้นตอนนี้ไม่ได้เกิดแบบสองขั้นผ่าน  $\beta$ -H อีลิมีเนชันแต่เกิดแบบขั้นเดียวผ่าน  $\sigma$ -CAM จากนั้น H<sub>2</sub> จึงค่อยมาจับกับ Ni(SIPr)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O) สำหรับกรณีที่ไม่ มี H<sub>2</sub> สารที่ไม่ช่วยเร่งปฏิกิริยา Ni(SIPr)(CO) สามารถเกิดขึ้นมาได้จาก Ni(SIPr)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O) ตรงกับผลการทดลองที่รายงานไว้ว่า 2-methoxynaphthalene เกิดปฏิกิริยาได้ต่ำเมื่อไม่มี H<sub>2</sub> ความเข้าใจในกลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-SIPr ในการเปลี่ยนเมทิลฟีนิลอีเทอร์เป็นเบนซีนกับเมทานอลจะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสลายพันธะ C-O ต่อไป

**คำหลัก:** การสลายพันธะ C-O, นิกเกิล, เอ็นเฮพเทอโรไซคลิกคาร์บิน, แอริลอีเทอร์, ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น