

ออกซีเดชันของแอลกอฮอล์เร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กบนตัวรองรับ



นางสาว จีรวรรณ ทิพย์น้อยสง่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-17-0543-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**OXIDATION OF ALCOHOLS CATALYSED BY IRON COMPLEXES
ON SUPPORT**

Miss Jeerawan Tipnoysanga

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science

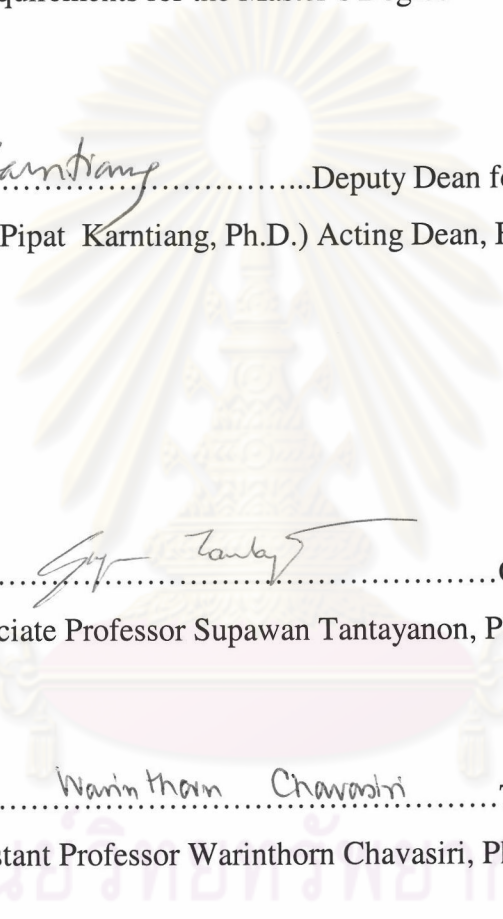
Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-17-0543-3

Thesis Title Oxidation of Alcohols Catalysed by Iron Complexes on Support
By Miss Jeerawan Tipnoysanga
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


.....*Pipat Karntiang*.....Deputy Dean for Administrative Affairs
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.) Acting Dean, Faculty of Science

Thesis Committee

.....*Supawan Tantayanon*.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....*Warinthorn Chavasiri*.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....*W. Trakarnpruk*.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....*T. Tuntulani*.....Member
(Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

จีวรวรรณ ทิพย์น้อยสง่า : ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์เร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อน
เหล็กบนตัวรองรับ (OXIDATION OF ALCOHOLS CATALYSED BY IRON
COMPLEXES ON SUPPORT) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. วรินทร์ ชวศิริ ; 46 หน้า. ISBN
974-17-0543-3.

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเหล็กซิปเนสและเหล็ก 1,3-ไดคาร์บอนิล เพื่อใช้เป็นตัว
เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ โดยใช้ของผสมพรีดีนและกรดแอกซิดิกเป็นระบบตัวทำ
ละลาย และใช้เทอร์เซียร์บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนท์ที่ 60 องศาเซลเซียส สารแม่
แบบที่ใช้คือ ไซโคลเฮกซานอล, เบนซิลแอลกอฮอล์และ 2-ออกทานอล เมื่อศึกษาเปรียบเทียบ
ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนเหล็กและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับ
(ซิลิกาเจล และซีไลต์) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กซิปเนสส่วนใหญ่แสดงสมบัติเป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยาที่ดีกว่าสารประกอบเชิงซ้อน 1,3-ไดคาร์บอนิลและได้พบว่า เฟอริก อะซิทิลอะซิโตนบน
ซิลิกาเจลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับที่น่าสนใจ นอกจากนี้ ได้ศึกษาการใช้เหล็กซิปเนส
บนโดป ซิลิกาเจลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ พบว่าสามารถให้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์สูงโดยใช้
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อยเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเหล็กซิปเนส

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา..ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2544.....

4172257023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: IRON COMPLEX/ SUPPORTED CATALYST/ ALCOHOL
OXIDATION. JEERAWAN TIPNOYSANGA: OXIDATION OF
ALCOHOLS CATALYSED BY IRON COMPLEXES ON
SUPPORT

THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR WARINTHORN
CHAVASIRI, Ph.D.; 46 pp. ISBN 974-17-0543-3

Various iron Schiff base and iron 1,3-dicarbonyl complexes were synthesized and exploited as catalysts in the oxidation reaction of alcohols using a mixture of pyridine-acetic acid as a solvent system and *tert*-butylhydroperoxide as an oxidant at 60°C. Cyclohexanol, benzyl alcohol and 2-octanol were employed as model compounds. The comparative oxidation reaction utilizing iron complexes and iron catalyst on support (silica gel and celite) was carried out. Most of iron Schiff base complexes exhibited better catalytic activity than iron 1,3-dicarbonyl complexes. Fe(acac)₃ on silica gel was disclosed to be a promising iron catalyst on support. In addition, the use of iron Schiff base on doped silica gel as a catalyst was explored. The use of a small amount of this type of catalyst gave high yield of product compared with iron Schiff base complexes.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Program....Petrochemistry and Polymer Science.....Student's signature.....*Tipnoysanga J.*

Field of study..Petrochemistry and Polymer Science...Advisor's signature.....*W. Chavasiri*

Academic year.....2001.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her deep gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for his very kind assistance, generous guidance and encouragement throughout the course of this research. She is grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Assistant Professor Dr. Thawatchai Tuntulani, serving as the chairman and members of her thesis committee, respectively, for their valuable comments and suggestions. Thank are also extended to Dr. Amarawan Intasiri and Mr. Ruangsak Yucha for their kind assistant and comments for the preparation of iron Schiff base doped silica gel.

Appreciation is also expressed to the Faculty of Science, Chulalongkorn University and to the Graduate School for financial support as a part of this research work. Special thanks are acknowledged to Natural Products Research Laboratory for permission to use some instruments.

Finally, the author would like to express her deep gratitude to her parent, family members and her best friends for their love, understanding, encouragement and social support throughout her entire education. Without them, the author would have never been able to achieve this goal.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Pages
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgments.....	vi
Contents.....	vii
List of Figures.....	x
List of Tables.....	xi
List of Scheme.....	xii
List of Abbreviations.....	xiii
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
1.1 Classical methodologies for alcohol oxidation.....	3
1.2 Literature review of metal catalysed oxidation reaction.....	5
1.3 Literature review on iron catalysed oxidation reaction of alcohols.....	6
1.4 The goal of this research.....	8
CHAPTER II: EXPERIMENTAL.....	9
2.1 Instrument and Equipment.....	9
2.2 Chemicals.....	9
2.3 Syntheses.....	10
2.3.1 Syntheses of Schiff base ligands.....	10
2.3.2 Syntheses of 1,3-dicarbonyl ligands.....	11
2.3.3 Syntheses of Schiff base iron complexes.....	12
2.3.4 Syntheses of 1,3-dicarbonyl iron complexes.....	14
2.3.5 Syntheses of supported iron catalyst.....	15
2.3.6 Syntheses of iron supported on doped silica gel.....	15
2.4 The general procedure for the oxidation of alcohol.....	16
2.5 Optimum conditions study for cyclohexanol oxidation.....	16
2.5.1 Effect of catalysts.....	16
2.5.2 Effect of oxidizing agent.....	16
2.5.3 Effect of temperature.....	16
2.5.4 Effect of the amount of substrate.....	16

	Pages
2.6 Comparative kinetic study of the oxidation of cyclohexanol catalysed by $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Fe salen.....	17
CHAPTER III: RESULTS AND DISCUSSION.....	18
3.1 Synthesis and characterization of iron complexes.....	18
3.1.1 Schiff base ligands and Schiff base iron complexes.....	18
3.1.2 1,3-Dicarbonyl ligands and 1,3-dicarbonyl iron complexes.....	18
3.2 Study on the optimum conditions for the oxidation of cyclohexanol.....	19
3.2.1 Reaction condition optimization.....	19
3.2.2 Effect of type of catalysts.....	20
3.2.3 Effect of temperature on oxidation of cyclohexanol.....	22
3.2.4 Effect of type and amount of oxidizing agent.....	23
3.2.5 Effect of the amount of the substrate.....	25
3.2.6 Kinetic study on the reaction rate of cyclohexanol oxidation.....	25
3.2.7 Comparative study on cyclohexanol oxidation catalysed by iron complexes and iron complexes on support.....	27
3.2.8 Kinetic study employing $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and on $\text{Fe}(\text{acac})_3$ on support.....	28
3.2.9 Effect of the second addition of TBHP on cyclohexanol oxidation.....	29
3.2.10 Further study on $\text{Fe}(\text{acac})_3$ on silica gel catalysed cyclohexanol oxidation.....	30
3.2.11 Effect of doped silica gel on cyclohexanol oxidation.....	31
3.3 Oxidation of benzyl alcohol.....	32
3.3.1 Effect of reaction time on benzyl alcohol oxidation.....	32
3.3.2 Effect of type of catalyst on benzyl alcohol oxidation.....	34
3.3.3 Effect of supported catalyst on benzyl alcohol oxidation....	34
3.4 Oxidation of 2-octanol.....	35
3.4.1 Effect of iron catalyst on support on 2-octanol oxidation....	36

	Pages
3.5 Comparative efficiency of the oxidation reaction catalysed by iron salen supported on doped silica gel.....	37
3.6 Proposed mechanism for iron catalysed oxidation of alcohols....	39
CHAPTER IV: CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FURTHER WORK.....	40
REFERENCES.....	42
CURRICURUM VITAE.....	46



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figures	Pages
1.1 Industrial source of alcohol.....	1
3.1 Effect of type of catalyst on oxidation of cyclohexanol.....	21
3.2 Effect of temperature on cyclohexanol oxidation.....	22
3.3 Effect of the amount of TBHP on oxidation of cyclohexanol.....	24
3.4 Kinetic analysis for oxidation of cyclohexanol.....	26
3.5 Comparative study on cyclohexanol oxidation catalysed by Fe(acac) ₃ , Fe(acac) ₃ on silica gel and Fe(acac) ₃ on celite.....	29
3.6 Kinetic result on benzyl alcohol oxidation.....	33



คุนยวิทยทรพยากร
จุพาลงกรณมหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Tables	Pages
1.1 Oxidation of alcohols in aqueous sulfuric acid/acetone (Jones oxidation).....	3
1.2 Oxidation of alcohols with $\text{CrO}_3 \cdot \text{py}_2$ (Collins oxidation).....	4
3.1 The oxidation of cyclohexanol catalysed by various iron salts.....	19
3.2 Effect of type of catalysts catalysed in oxidation of cyclohexanol.....	20
3.3 Effect of temperature on cyclohexanol oxidation.....	22
3.4 Effect of type of oxidizing agent on the oxidation of cyclohexanol.....	23
3.5 Effect of the amount of TBHP on the oxidation of cyclohexanol.....	24
3.6 Effect of the amount of cyclohexanol on the oxidation reaction.....	25
3.7 Effect of reaction time on cyclohexanol oxidation.....	26
3.8 Cyclohexanol oxidation catalysed by iron complexes and iron catalyst on support.....	27
3.9 Kinetic study employing $\text{Fe}(\text{acac})_3$ on support.....	28
3.10 Effect of the second addition of TBHP on cyclohexanol oxidation.....	30
3.11 The cyclohexanol oxidation catalysed by $\text{Fe}(\text{acac})_3$ on silica gel.....	31
3.12 Comparative study between Fe sal- <i>o</i> -phen and Fe sal- <i>o</i> -phen on doped silica gel catalysed cyclohexanol oxidation.....	32
3.13 Kinetic study on benzyl alcohol oxidation.....	33
3.14 Effect of type of catalyst on benzyl alcohol oxidation.....	34
3.15 Oxidation of benzyl alcohol catalysed by iron catalyst on support.....	34
3.16 Effect of type of catalysts on 2-octanol oxidation.....	36
3.17 Effect of supported catalysts on 2-octanol oxidation.....	37
3.18 Comparative result from the oxidation of model alcohols catalysed by Fe salen on doped silica gel.....	38

LIST OF SCHEME

Scheme	Pages
3.1 The proposed mechanism for the iron catalysed oxidation of alcohol using TBHP as an oxidizing agent.....	39



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

bza	benzoyl acetone
°C	degree celsius
cm ⁻¹	unit of wave number
d	doublet (NMR)
dd	doublets of doublet (NMR)
dmb	4,4'-dimethoxydibenzoylmethane
dt	doublets of triplet (NMR)
dec	decomposed
DMSO	dimethylsulfoxide
EtOAc	ethyl acetate
Fe salen	[Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -ethylenediimine]iron(II)
(Fe salen) ₂ O	μ -oxobis[Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -ethylenediimine] iron(III)
Fe salen(pyridine) ₄	[[Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -ethylenediimine]iron(II) (pyridine) ₄
Fe sal- <i>o</i> -phen	[Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> - <i>o</i> -phenylenediimine]iron(II)
Fe sal- <i>o</i> -phen(pyridine) ₄	[[Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> - <i>o</i> -phenylenediimine]iron(II) (pyridine) ₄
Fe saltn	[Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -trimethylenediimine]iron(II)
Fig	figure
g	gram (s)
hrs	hour (s)
Hz	hertz
IR	infrared
<i>J</i>	coupling constant
m	multiplet (NMR)
m.p.	melting point
mL	milliliter (s)
mmol	millimole
NMR	nuclear magnetic resonance

R_f	retardation factor
s	singlet (NMR)
salen	Bis(salicylaldehyde)- <i>N,N'</i> -ethylenediimine
saltn	Bis(salicylaldehyde)- <i>N,N'</i> -trimethylenediimine
sal-(4-nitro)- <i>o</i> -phen	Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -(4-nitro)-1,2 phenylenediimine
TBHP	<i>tert</i> -butylhydroperoxide
δ	chemical shift
%	percent
ppm	part per million



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย