

การเปิดวงอิพอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแทนซีซัน

นางสาววันวิสาข์ เจติย์ภทรนาท

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5329-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EPOXIDES RING OPENING REACTION UTILIZING TRANSITION METAL CATALYSTS



Miss Wanvisa Jetipattaranat

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

Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2003
ISBN 974-17-5329-2

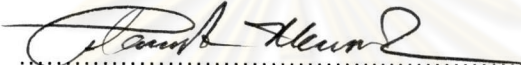
Thesis Title Epoxide Ring Opening Reaction Utilizing Transition Metal
Catalysts

By Miss Wanvisa Jetipattaranat


Field of Study Petrochemistry and Polymer Science

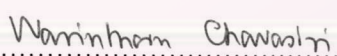
Thesis Advisor Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.

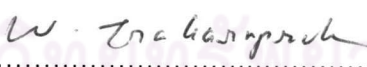
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree


..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

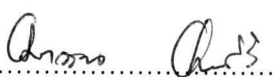
THESIS COMMITTEE


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


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


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


..... Member
(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)


..... Member
(Amarawan Intasiri, Ph.D.)

วันวิสาข์ เจตย์ภัทรนาท: การเปิดวงอีพอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน.
(EPOXIDES RING OPENING UTILIZING TRANSITION METAL CATALYSTS)

อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.วรินทร์ ชวศิริ, จำนวนหน้า 73 หน้า. ISBN 9471753292

ได้ศึกษาเปรียบเทียบการเปิดวงอีพอกไซด์เร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสามกลุ่ม ได้แก่ แก่ โลหะทรานซิชัน สารประกอบเชิงซ้อนโลหะซิปเบสและสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคาร์บอกซิเลต ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเกลือของโลหะ เช่น $\text{FeCl}_3(\text{anhydrous})$ มีประสิทธิภาพในการเปิดวงได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ดี ในกลุ่มของโลหะซิปเบสโดยเฉพาะอย่างยิ่ง $\text{Cr}(\text{salen})\text{Cl}$ ใช้เร่งปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกไซด์ให้ผลิตภัณฑ์ปริมาณสูง ในกลุ่มโลหะคาร์บอกซิเลตพบว่า $\text{Fe}(\text{benzoate})_3$, $\text{Fe}(\text{4-nitrobenzoate})_3$, $\text{Fe}(\text{2,4-dinitrobenzoate})_3$, $\text{Fe}(\text{picolinate})_3$ และ $\text{Fe}(\text{TCA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ไม่เคยมีรายงานการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเปิดวงอีพอกไซด์ $\text{Fe}(\text{TCA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเปิดวงสไตรีนออกไซด์ ได้ 2-methoxy-2-phenylethanol เป็นผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูงเกือบ 100% ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที ได้ทดลองปรับปรุงภาวะให้เหมาะสมได้แก่ ชนิดของนิวคลีโอไฟล์ ระบบตัวทำละลาย อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ได้นำภาวะที่เหมาะสมมาประยุกต์กับอีพอกไซด์อีก 5 ชนิด ได้แก่ 1-โคเคซินออกไซด์ ไซโคลเฮกซีนออกไซด์ บิวทิลไกลซิไดลอีเทอร์ เทอร์เทียรีบิวทิลไกลซิไดลอีเทอร์ และแอลฟาไพเนนออกไซด์ พบว่าสามารถเปิดวงอีพอกไซด์เหล่านี้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ปานกลางถึงสูง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร ..ปิโตรเคมีเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่อนิสิต.....วันวิสาข์ เจตย์ภัทรนาท

สาขาวิชา..ปิโตรเคมีเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2546.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม...-...

4472403623 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: EPOXIDE/ RING OPENING REACTION

WANVISA JETIPATTARANAT : EPOXIDES RING OPENING
REACTION UTILIZING TRANSITION METAL CATALYST.
THESIS ADVISOR : ASST. PROF. WARINTHORN CHAVASIRI,
Ph.D.; 73 pp. ISBN 9741753292

The comparative study on the epoxide ring opening catalyzed by three groups of catalyst: transition metal salt, metal Schiff's base and metal carboxylate complexes were thoroughly explored. For some metal salts such as anhydrous FeCl_3 , the epoxide ring opening could efficiently be occurred in good yield. Among metal Schiff's base complexes, especially $\text{Cr}(\text{salen})\text{Cl}$ could be employed as a potent catalyst for this purpose and gave the desired product in high yield. For metal carboxylate complexes, $\text{Fe}(\text{benzoate})_3$, $\text{Fe}(\text{4-nitrobenzoate})_3$, $\text{Fe}(\text{2,4-dinitrobenzoate})_3$, $\text{Fe}(\text{picolinate})_3$ and $\text{Fe}(\text{TCA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ had never been utilized as a catalyst in epoxide ring opening reaction. $\text{Fe}(\text{TCA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ exhibited the most effective catalyst for styrene oxide ring opening reaction gave 2-methoxy-2-phenylethanol in almost 100% yield at ambient condition for 10 min. A series of experiments to optimize the reaction conditions including type of nucleophile, solvent system, temperature and reaction time was cautiously conducted. The optimum conditions were further applied for other five epoxides namely, 1-dodecene oxide, cyclohexene oxide, butyl glycidyl ether, *tert*-butyl glycidyl ether and α -pinene oxide, which could produce the corresponding epoxide ring opening product in moderate to high yield.

Program.. Petrochemistry and Polymer Science

Student's signature.....*wanvisa*

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

Academic year....2003.....

Co-advisor's signature....-.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for his very kind assistance, generous guidance and encouragement throughout the course of this research. In addition, the author also wishes to express deep appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Associate Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri and Dr. Amarawan Intasiri serving as the chairman and member of this thesis committee, respectively, for their valuable suggestion and comments.

Appreciation is also extended to the Department of Chemistry and Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for granting financial support to fulfill this study and provision of experimental facilities. The special thank was for Dr. Aroonsiri Shitangkoon for assisting in analyzing the products using chiral GC and for Natural Products Research Unit for permitting to use some equipment.

A deep affectionate gratitude is acknowledged to her parents for their love, understanding, encouragement and support throughout the entire course of study. Thanks to her friends for friendship and helps throughout the entire course of study. Without them, the author would never have been able to achieve this goal.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Pages
Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
Acknowledgements	vi
List of Figures.....	x
List of Tables	xi
List of Schemes	xii
List of Abbreviations.....	xiii
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
1.1 Importance of epoxide and products from epoxide ring opening....	1
1.2 Methods for ring opening of epoxide	2
1.2.1 By common catalysts.....	2
1.2.2 By metal complexes.....	7
1.3 The goal of this search.....	12
2. EXPERIMENTAL.....	13
2.1 General procedure.....	13
2.2 Chemicals	13
2.3 Synthesis and characterization of catalysts	14
2.4 Preparation of authentic samples.....	16
2.5 Study on the optimum conditions for styrene oxide ring opening ..	19
2.5.1 General procedure.....	19
2.5.2 Effect of metal salen and metal carboxylate complexes.....	20
2.5.3 Effect of time and temperature	20
2.5.4 Effect of the amount of methanol	20
2.5.5 Effect of solvent.....	20
2.6 Effect of nucleophile for styrene oxide ring opening	20
2.6.1 Oxygen nucleophile.....	20
2.6.2 Other nucleophiles.....	21
2.7 Rearrangement of styrene oxide	21

CONTENTS (CONTINUED)

	Pages
2.8 Preliminary study on asymmetric ring opening of styrene oxide	22
2.9 Other epoxides	22
2.10 Competitive study on the ring opening reaction of epoxides	22
3. RESULTS AND DISCUSSION	23
3.1 Effects of types of catalysts on the reactivity of styrene oxide ring opening	23
3.2 Study on the optimum conditions for styrene oxide ring opening by metal Schiff's base complexes	28
3.2.1 Effect of metal salen complexes	28
3.2.2 Effect of reaction time and temperature for Cr(salen)Cl catalyzed ring opening of styrene oxide	29
3.3 Study on the optimum conditions for styrene oxide ring opening by metal carboxylate complexes	30
3.3.1 Effect of metal carboxylate complexes	30
3.3.2 Effect of reaction time for styrene oxide ring opening	32
3.4 Effectiveness of metal salen and metal carboxylate on styrene oxide ring opening : A comparative study	34
3.5 Effect of the amount of nucleophile on the epoxide ring opening reaction	35
3.5.1 Effect of the amount of nucleophile on the ring opening reaction catalyzed by Fe(TCA) ₃ ·1.5H ₂ O and Fe(2,4-dinitrobenzoate) ₃	35
3.6 Effect of solvent on styrene oxide ring opening reaction	38
3.7 Variation of nucleophile for epoxide ring opening reaction	39
3.7.1 Oxygen nucleophile	40
3.7.2 Nitrogen nucleophile	44
3.7.3 Sulfur nucleophile	46
3.7.4 Halogen nucleophile	48
3.8 Rearrangement of styrene oxide	49
3.9 Preliminary study on asymmetric ring opening of styrene oxide	50

CONTENTS (CONTINUED)

	Pages
3.10 Study on ring the opening of other epoxides catalyzed by Fe(TCA) ₃ ·1.5H ₂ O	53
3.10.1 Ring opening of 1-dodecene oxide	53
3.10.2 Ring opening of cyclohexene oxide	56
3.10.3 Ring opening of butyl glycidyl ether and <i>tert</i> - butyl glycidyl ether	58
3.10.4 Ring opening of α-pinene oxide.....	61
3.11 Competitive studies on the ring opening reaction of epoxide	64
4. CONCLUSION	66
Suggestion for the future work	67
REFERENCES	68
VITA.....	73


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figures	Pages
3.1 ¹ H-NMR spectrum of 2-methoxy-2-phenylethanol	27
3.2 ¹ H-NMR spectrum of 2-methoxy-1-phenylethanol	27
3.3 Effect of reaction time and temperature on the ring opening of styrene oxide catalyzed by Cr(salen)Cl	30
3.4 Effect of reaction time on styrene oxide ring opening reaction catalyzed by Fe(4-nitrobenzoate) ₃ and Fe(2,4-dinitrobenzoate) ₃	33
3.5 Comparative study on the effect of Fe(2,4-dinitrobenzoate) ₃ and Cr(salen)Cl on styrene oxide ring opening	35
3.6 Effect of the amount of methanol on the styrene oxide ring opening catalyzed by Fe(TCA) ₃ ·1.5H ₂ O	37
3.7 Effect of the amount of methanol on the styrene oxide ring opening catalyzed by Fe(2,4-dinitrobenzoate) ₃	37
3.8 Effect of solvent on styrene oxide ring opening reaction	39
3.9 Styrene oxide ring opening utilized Fe(TCA) ₃ ·1.5H ₂ O	51
3.10 (<i>R</i>)-Styrene oxide ring opening utilized Fe(TCA) ₃ ·1.5H ₂ O	51

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

Schemes	Pages
3.1 Proposed mechanism of (R)-styrene oxide ring opening with methanol	52
3.2 Proposed mechanism of 1-dodecene oxide ring opening reaction	56
3.3 Mechanism of α -pinene oxide ring opening reaction.....	63



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Tables	Pages
3.1 Effect of catalyst on styrene oxide ring opening	24
3.2 Ring opening reaction of styrene oxide catalyzed by various metal salen catalysts	28
3.3 Effect of reaction time and temperature on the ring opening of styrene oxide catalyzed by Cr(salen)Cl	29
3.4 Effect of metal carboxylate complexes on styrene oxide ring opening.....	31
3.5 Effect of the reaction time on styrene oxide ring opening catalyzed by Fe(4-nitrobenzoate) ₃	32
3.6 Effect of reaction time on styrene oxide ring opening catalyzed by Fe(4-nitrobenzoate) ₃ and Fe(2,4-dinitrobenzoate) ₃	33
3.7 Comparative study on the effect of Fe(2,4-dinitrobenzoate) ₃ and Cr(salen)Cl on styrene oxide ring opening	34
3.8 Effect of the amount of methanol on the styrene oxide ring opening catalyzed by Fe(TCA) ₃ ·1.5H ₂ O and Fe(2,4-dinitrobenzoate) ₃	36
3.9 Effect of solvent on styrene oxide ring opening reaction.....	38
3.10 Variation of oxygen nucleophile in styrene oxide ring opening	40
3.11 Effect of type of catalysts on styrene oxide ring opening by <i>iso</i> -propanol ...	42
3.12 Effect of temperature and reaction time on styrene oxide ring opening by <i>iso</i> - propanol.....	43
3.13 Effect of the amount of catalyst on styrene oxide ring opening reaction	44
3.14 Variation of nitrogen nucleophile in styrene oxide ring opening.....	45
3.15 Effect of type of catalysts on styrene oxide ring opening by thiophenol	46
3.16 Effect of solvent on styrene oxide ring opening by lithium chloride	48
3.17 Effect of catalyst on rearrangement of styrene oxide	49
3.18 Preliminary study on asymmetric ring opening of styrene oxide.....	50
3.19 Study on the optimum condition of 1-dodecene oxide ring opening	54
3.20 Study on the optimum conditions of cyclohexene oxide ring opening catalyzed by Fe(TCA) ₃ ·1.5H ₂ O.....	57

LIST OF TABLES (CONTINUED)

Tables	Pages
3.21 ¹ H-NMR spectral assignments of 11	58
3.22 Study on the optimum conditions of butyl glycidyl ether and <i>tert</i> - butyl glycidyl ether ring opening catalyzed by Fe(TCA) ₃ ·1.5H ₂ O	59
3.23 Ring opening of α-pinene oxide.....	61
3.24 ¹ H-NMR spectral assignments of compounds 16 and 17	62
3.25 Competitive study on the ring opening reaction of selected epoxides	64



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

BGE	butyl glycidyl ether
TBGE	<i>tert</i> -butyl glycidyl ether
TBME	<i>tert</i> -butyl methyl ether
cat	catalyst
δ	chemical shift
<i>J</i>	coupling constant (NMR)
c.o.	cyclohexene oxide
$^{\circ}\text{C}$	degree celsius
CDCl_3	deuterated chloroform
DMSO	dimethylsulfoxide
DNB	dinitrobenzoate
d	doublet (NMR)
dd	double doublet (NMR)
1-d.o	1-dodecene oxide
eq	equivalent
GC	gas chromatography
g	gram (s)
Hz	hertz
h	hour (s)
IR	infrared
m	medium (IR)
m.p.	melting point
mL	milliliter (s)
mmol	millimole (s)

LIST OF ABBREVIATIONS (CONTINUED)

mg	milligram(s)
min	minute(s)
M	molar
m	multiplet (NMR)
<i>n</i>	normal
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	part per million
%ee	percent of enantiomeric excess
pdt	product
q	quartet
quin	quintet (NMR)
rt	room temperature
s	singlet (NMR)
s	strong (IR)
s.o.	styrene oxide
TCA	trichloroacetate
TFA	trifluoroacetate
TMSN ₃	trimethylsilyl azide
TMSCl	trimethylsilyl chloride
t	triplet (NMR)
w	weak (IR)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย